



공학석사 학위논문

TSSG 저압공정을 통한 SiC 단결정 내 결함제어 연구



부경대학교대학원

스마트그린기술융합공학과

유 용 재

공학석사 학위논문

TSSG 저압공정을 통한 SiC 단결정 내 결함제어 연구

지도교수 임 영 수

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2021년 8월

부경대학교대학원

스마트그린기술융합공학과

유 용 재

유용재의 공학석사 학위논문을 인준함.

2021년 8월 27일



차 례

그림차례
표차례
Abstract ······vii
제 1 장 서론
제 2 장 이론적 배경
2.1. SiC 개요 ······· 4
2.2. SiC 단결정 성장법13
2.2.1. 물리적기상수송법(PVT)
2.2.2. 고온화학기상증착법(HTCVD)
2.2.3. 상부종자용액성장법(TSSG) ·······22
2.3. SiC 단결정 결함
2.3.1. 폴리타입
2.3.2. 전위 결함
2.3.3. 면상 결함
2.3.4. 용액성장에서의 결함
제 3 장 실험방법
3.1. 상부종자용액성장 (TSSG법)48
3.2. 결정 특성 평가
3.2.1. 광학현미경
3.2.2. 라만분광법(Raman spectroscopy)55
3.2.3. HRXRD(High resolution X-ray diffraction)56
3.2.4. X-ray nano-Computed Tomography57
제 4 장 결과 및 고찰

4.1. 실험결과	30
4.2. 폴리타입 분석 및 결정 품질 분석 결과6	52
4.3. Pore defect 형성 메커니즘6	38
4.3.1. Closed-pore defect6	38
4.3.2. Pore defect with 3D-island6	39
제 5 장 결론	79
참고문헌	32
국문 요약) 0



그림차례

Fig. 1. Basic structural tetrahedron unit of SiC				
Fig. 2. (a) Closed packed structure plane and (b) crystallographic				
structure of SiC polytypes				
Fig. 3. Temperature dependent stability diagram of SiC polytypes 10				
Fig. 4. SiC crystal planes				
Fig. 5. Schematic of Lely method15				
Fig. 6. Schematic of (a) PVT method and temperature gradient and (b)				
M-PVT method				
Fig. 7. Schematic of (a) CVD method and (b) HTCVD method				
Fig. 8. Schematic of (a) TSSG method proceduer and (b) TSSG				
chamber25				
Fig. 9. Si-C phase diagram. 26				
Fig. 10. Calculated carbon solubility in various solvent				
compositions(Si-Xtransition metal)27				
Fig. 11. Different SiC Polytypes measured by ultraviolet fluorescence				
analysis 38				
Fig. 12. The geometry of TED, TSD, BPD and Micropipe in SiC				
crystal 39				
Fig. 13. OM image of dislocations on a SiC substrate observed after				
chemical etching process. 41				
Fig. 14. (a) As-grown surface image of SiC single crystal grown by				
TSSG method and (b) its transmission X-ray image42				
Fig. 15. As-grown SiC crystals before and after annealing process				

after TSSG process. 43

Fig. 16. (a) A picture of the opened-pore defects on as-grown					
surface and (b) a transmission OM image of the closed-pore					
defects in a grown layer					
Fig. 17. Schematic of the pore defect formation mechanism					
Fig. 18. (a) A graph of the intermolecular force as a function of the					
intermolecular distance-potential energy and (b) a schematic of					
the single bubble in the liquid46					
Fig. 19. Bubble formation mechanism depending on the argon pressure					
in TSSG chamber. 47					
Fig. 20. Pictures of (a)the TSSG equipment in KICET with five					
functional units, 1. a chamber, 2. a generator, 3. a controller, 4.					
pyrometers, and 5. gas(argon), (b) the Hot-zone					
Fig. 21. Illestration of TSSG process					
Fig. 22. A graph of the experimental procedure for TSSG method 53					
Fig. 23. OM, X-ray CT, Raman spectroscopy and HR-XRD					
measurement systems					
Fig. 24. As-grown SiC single crystals from different Ar pressure					
conditions 61					
Fig. 25. Raman spectra measured on the samples shown in Fig. 24. $\cdots64$					
Fig. 26. (a) A image of a hillock defect caused by the vapor from the					
melt (b) schematic of the back-etching process65					
Fig. 27. 2-thetas of the grown sample shown in Fig.24					
Fig. 28. A cross-sectional OM image of the pore defects in TSSG					
grown layer71					

- Fig. 29. X-ray CT images on the grown surface, the middle of grown lyaer and the near seed surface in different Ar pressures.72
- Fig. 31. (a) OM images of 2D-island defects on top of as-grown surface and (b) cross-sectional image observed by X-ray CT. 75

- Fig. 34. OM images of the opened-pore defects on as-growth surface.

78

표차례



Defect reduction in SiC single crystal during TSSG process under low pressure condition

Yong Jae Yu

Department of Smart Green Technology Engineering, The Graduate School, Pukyong National University

Abstract

Silicon carbide (SiC) is a material which has a wide band gap, high thermal conductivity, and high breakdown-electric field. These properties are suitable for high efficiency and high-speed switching electronic devices. Furthermore, they are critical for the miniaturization and weight reduction of the high power electronic devices. There are various growth methods for SiC crystals such as Physical Vapor Transport (PVT), High bulk Temperature Chemical Vapor Deposition (HT-CVD), and Top-seeded Solution Growth (TSSG). Among them, TSSG is advantageous method in terms of low defect density and ability of dopant incorporation control which are well reported by many research groups. Despite these advantages, TSSG remains several issues which related to the defects caused by the melt, such as metal inclusion, residual silicon droplet and the pore defect. The pore defect shapes a hole-like empty space that occurred when the ambient gas dissolved into the melt and formed bubbles. The bubble in the melt is generally released back to the atmosphere at high temperature. If a portion of bubbles are adsorbed on the seed crystal surface, remained during the crystal growth, and finally formed the pore defect. The size of the pore defect varies from several micrometers to several millimeters. Such pore defects directly cause the quality deterioration.

In this study, the pore defect formation mechanism was investigated from both theoretical and the experimental approaches. First, the pore defect formation model was established from the bubble nucleation theory and Henry's law. From this model, the pore defect density is predicted to decrease as the pressure in the chamber decreased. The practical experiments were carried out under the pressure of 700, 500, and 300 Torr while other conditions were fixed to validate our theoretical model. As the result, the pore defect density in the SiC single crystal at 300 Torr was decreased by 83% compared to the grown crystal at 700 Torr. This result is in accordance with our expectation from the pore defect formation model. However, the morphological roughness uniformity of the grown surface was stabilized under low pressure condition, however, it may cause the contamination of the seed surface during the heating process. This problem can be amended through the pre-treatment technique, in which the seed crystal surface is cleaned by the back-etching process. As the result, it will be possible to grow high quality SiC single crystals under low pressure condition with appropriate pre-treatment processes via TSSG method.

In summary, the pore defect density and size are proportional to the operation pressure in the chamber. Low pressure atmosphere is theoretically and experimentally proven to be a critical condition to grow pore-defectless SiC single crystal via TSSG process. Furthermore, the roughness uniformity of the grown crystal can be improved by back-etching process.

Key words : Silicon Carbide, Single crystal growth, Top Seeded Solution Growth, Pore defect, Ar pressure

제 1 장 서론

21세기 현대는 과거부터 이룩해온 과학기술발전으로 정보 통신과 운송수 단 등 다양한 방면으로 인류의 편의성을 높였다. 하지만 과도한 화석연료 사용으로 인해 화석연료가 고갈되어가고 있으며 특히, 심각해지는 환경 오 염 문제로 인해 수십 년 전부터 세계는 오염물질 규제 정책을 시행하여 강 제적으로 환경 오염 가속화를 억제하고자 했다. 이러한 사회 분위기에 따라 에너지의 효율적인 이용이 더욱 중요해지고 있다. 전력반도체는 전력용 파 워 스위칭 소자와 제어 IC로 구성되어 전자기기에 들어오는 전력을 그 전자 기기에 맞게 전력을 변환, 분배 및 관리하는 역할을 하며, 에너지의 효율적 인 이용을 위해서는 전력반도체의 고효율화 및 고신뢰성을 확보하는 것이 중요하다. 1960년대에 정류다이오드, 사이리스터(Thyristor)등이 개발되어 전력반도체 소자로서 이용되었으며, 1980년대 후반에 IGBT(Insulated Gate Bipolar Transistor)가 개발된 후, 이를 적용한 인버터의 보급으로 전력이용 효율이 한차례 크게 향상된 바 있다[1,2]. 하지만 이 소자들은 모두 기본적 으로 Si(Silicon) 기반의 소자로, Si 자체의 낮은 열적 특성과 전기적 특성 으로 인해 고효율화, 고신뢰성 뿐만 아니라 소형화, 경량화, 고속 스위칭 등 소재적인 측면에서 하계에 도달한 상황이다. 이러한 하계를 극복하기 위해 SiC(Silicon carbide), GaN(Gallium nitride), Ga2O3(Gallium oxide), AlN(Aluminum nitride)와 같은 와이드밴드갭 소재들이 Si을 대체할 소재로 주목받아 왔으며, 그에대한 연구가 활발히 진행되고 있다[3]. 그중에서도 SiC는 오래전부터 전 세계적으로 많은 기업들과 연구소에서 경쟁적인 연구 개발로 잉곳 성장 기술을 확보하고 반도체로 양산되고 있으며, 현재는 전기 자동차 산업에 적용된 소재로 차세대 전력반도체로써 주도할 것으로 예상된

다. SiC는 기존 Si 대비 높은 밴드갭, 고내압, 대전류, 고열전도, 높은 절연 파괴전압(Breakdown voltage) 등의 특성으로 도통(전류흐름)손실은 1/300 로 감소시킬 수 있어 고효율화, 소자의 크기는 1/10으로 소형화 및 경량화, 혹독한 환경에서 고신뢰성, 고속 스위칭을 달성할 수 있어 활용가치가 높다 [4].

SiC는 1955년 J. A. Lely에 의해 SiC의 고순도 합성법이 발표되고 이후 1978년, 러시아의 Y. Tairov에 의해 제안된 Seeded sublimation(Modified Lely Sublimation)법이 개발되었다. Sublimation법은 감압된 분위기에서 SiC 원료의 승화반응을 제어하여 상대적으로 저온 영역에 위치한 종자결정 (Seed Crystal) 위에 응축하게 하여 결정을 성장시키는 방법으로 현재는 PVT(Physical Vapor Transport)법으로 알려져 있으며, 기관형태의 단결정 을 얻은 이후 1990년대 미국의 Cree(현, Wolf speed)를 시작으로 여러 회 사들이 SiC 단결정 기판을 판매하고 있는 가장 상용화된 방법이다[5]. PVT 법은 상용 SiC 기판을 생산하기 위한 상용화 기술로 가장 먼저 자리매김한 방법이지만, 결정 내 전위 결함 밀도를 일정 수준 이상 감소하는 것이 매우 어려워 최근까지도 이 문제를 해결하기 위한 연구가 지속적으로 진행되고 있다. 이와 같은 PVT법의 한계를 넘어서기 위하여 용액 상에서 단결정 잉 곳을 성장시키는 방법 중 하나인 TSSG(Top-Seeded Solution Growth)법 이 다시 주목받기 시작하였다[6]. TSSG법은 1960년도에 이미 개발이 된 바 있었으나, 이후 PVT법이 먼저 상용화 기술로 자리 잡으면서 연구의 맥 이 끊겼던 SiC 성장법이다. TSSG법은 불순물들의 억제가 용이하고, 성장 후 상온으로 냉각하는 과정에서 발생하는 응력도 줄일 수 있으며 공정 단가 절감 등의 측면에서 유리한 장점이 있어 최근 국내외에서 다시 활발히 연구 되어 왔다[6,7]. 특히, 전위 결함 변환 기술은 전위 결함 밀도의 비약적 감 소가 가능한 것으로 알려져있어 TSSG를 통한 고품질 SiC 잉곳 성장 연구 에 탄력을 받기도 했다[8-11]. 하지만 TSSG가 용액에 직접 종자결정을 침지하여 성장 방법이라는 기술적 특징으로 인해, 성장 중 SiC 잉곳 내부에 용액 금속물이 침입한 후 그대로 성장하여 생기는 금속 개재물(metal inclusion), 성장 후 용액과 잉곳을 분리하는 과정에서, 잉곳 표면에 용액 방울이 맺혀 생기는 Silicon droplet, 용액 속에 기포가 발생된 상태에서 종 자결정을 침지하여 기포가 잉곳에 흡착하는 것으로 생기는 pore defect 등 다양한 매크로 결함(Macro defect)이 발생한다[12-14]. 이러한 결함들은 반도체 제조 시, 소자로서 역할을 할 수 없게 하는 치명적인 결함들로, 이 러한 결함들을 포함한 웨이퍼는 사용할 수 없기 때문에 수득률과 생산율에 직결되는 요인이다. 이 중, pore defect는 단결정 내 수 µm부터 수 mm 크 기를 가지는 결함으로, 결정 성장 중 용융액 내 기포가 결정 내로 그대로 흡착되어 발생하는 결함이다.

본 논문은 이러한 매크로 결함 중에서도 pore defect를 제어하고자 했으 며 pore defect의 직접적인 원인이 기포라는 것에 주목했다. 기포가 형성되 는 주요 변수를 파악하기 위해 기포 핵생성 이론과 헨리의 법칙을 조사하였 으며, 기포는 챔버 내 아르곤 압력이 주요 변수라는 것을 확인했다. 이를 통해 pore defect 제어 모델을 형성하고 연구 결과를 제시하였다. 이 모델 을 바탕으로 챔버 내 기체압력이 결함형성에 미치는 영향에 대한 메커니즘 을 이론과 실험결과를 유기적으로 연관지어 설명하였으며, 더 나아가 보다 고품질 SiC 단결정을 성장시키기 위해 용액성장 중 pore defect를 효과적으 로 제어하기 위한 방법을 제시하고자 한다.

제 2 장 이론적 배경

2.1. SiC 개요

SiC는 Si(Silicon)와 C(Carbon), 2가지 원소가 결합된 IV-IV 화합물 반 도체 소재이며, 88%의 공유결합과 12%의 이온결합으로 이루어져 있다. Fig. 1에서 SiC 구조는 sp³ 혼성 결합과 결합각도 109.47°를 가지는 정사면 체로, SiC 결정의 Si 원자 간의 거리는 3.08Å이고 Si 원자와 C 원자 간의 거리는 1.85Å이며, 이는 Si 결정의 Si 원자 간의 거리인 2.35Å보다 작아 서 SiC 결정이 Si 결정보다 더 강한 결합을 하고 있다[15].

SiC는 c-축에 해당하는 (0001) 방향으로 정사면체가 쌓이는 구조에 따 라 입방형(Cubic), 육방형(Hexagonal), 능면형(Rhombohedral) 등이 있다. 결정학적으로 Zinc Blend 구조를 가지는 Cubic상인 경우를 β상(Phase)이라 고 하며, 그 외 Wurtzite 구조를 가지는 Hexagonal, Rhombohedral상을 모 두 a상이라 한다[16,17]. 또한, 같은 결정구조에서도 적층 주기에 따라서 SiC 폴리타입을 구분할 수 있다. SiC 폴리타입은 열역학적으로 약 200여 가지 이상이 존재한다고 알려져 있으며, Ramsdell's notation 방식에 따라 Si-C 단위층의 적층 주기를 숫자로 가장 앞에 표시한 후, 결정구조에 따라 C는 Cubic, H는 Hexagonal, R은 Rhombohedral로 표기한다. 예를 들어, Fig. 2에서 적층 주기가 'ABCABC…' 식으로 Cubic 구조를 가진다면 3C-SiC, 적층 주기가 'ABCBABCBA…' 그리고, 'ABCACBABCACB…' 식으 로 Hexagonal 구조를 가진다면 각각 4H-SiC, 6H-SiC로 표기한다[16]. Fig. 3은 결정 성장온도에 따라 SiC의 안정한 폴리타입을 나타낸 그래프이 다. 고온(약 1800℃ 이상)에서는 4H, 15R, 특히 6H의 결정이 성장될 확률 이 높고 저온(1400~1600℃)이나 과포화도가 큰 조건에서는 3C가 성장될 확률이 높다.

SiC의 기계적 특성으로는 다이아몬드(모스 경도 10)에 준하는 높은 경도 (모스 경도 약 9.2)를 가지고 있어 처음에는 연마제로써 사용되었으며, 현 재까지도 높은 융점, 내식성, 열전도율과 낮은 열팽창률로 내화물용 원료, 방탄소재, 가공 툴, 브레이크 디스크 등 다양한 분야에서 많이 사용되고 있 다. 소자 측면에서도 1990년대에는 LED용 소재로 주목받았으나, 휘도가 약 1000배 정도 차이가 나는 GaN계 블루 LED의 상용화로 인해 LED용 소재 분야는 축소되었으며 현재는 전력 소자 쪽으로 많이 연구되고 있다. Table 1은 Si와 SiC 주요 폴리타입의 전기·화학적 특성을 비교한 표이다[18-20]. 밴드갭에서 3C-SiC는 2.4eV, 4H-SiC는 3.2eV, 6H-SiC는 3.0eV로 폴리 타입마다 전기·화학적 특성이 상이하며 그에 따른 응용분야도 다양하다.

먼저, 3C-SiC의 경우, SiC 폴리타입 중에서 비교적 낮은 밴드갭(2.3eV) 과 높은 전자 이동도(1000cm2/V·s)를 통해 낮은 노이즈, 높은 신뢰성의 반 도체를 제작할 수 있으며, 마이크로 센서, 초 고주파수 정보통신용 부품, 바 이오 센서 등에 이용되는 MEMS/NEMS 분야에 높은 잠재력을 가지고 있다 [21]. 특히, SiC는 다양한 동물실험을 통하여 생체 내부에서 비독성, 비 자 극성이 확인되어 인체 내에서 뇌 혈압 모니터링을 위한 침습형 혈압 감지 센서로 활발히 연구되고 있다[22,23].

4H-SiC는 다른 폴리타입에 비하여 밴드갭 에너지(band gap energy)가 높으며, 특히 현재 널리 사용되는 반도체 소재인 Si 대비 밴드갭이 3.23eV 로 약 3배, 포화 전자 드리프트 속도는 약 2.2 × 10⁷ cm/s로 약 2배, 열전 도율은 4.9 W/cm·K로 약 3배, 절연 파괴전압은 3 × 10⁶ V/cm으로 10배 이상 크다. 이는 소자의 고온 동작, 고내압, 대전류, 저손실화에 매우 유리 한 조건이 된다. 각 물성이 가지는 의미를 자세히 설명하면, 반도체 소자는 온도가 증가할수록 온도에 의해 밴드갭을 뛰어넘어 생성되는 진성 캐리어 농도(intrinsic carrier concentration)가 높아진다. 이는 고온에서 진성 캐리 어 농도가 불순물 캐리어 농도(extrinsic carrier concentration)를 넘어서게 되었을 때, 역 바이어스 pn접합에서 누설 전류(leakage curent)에 의한 발 생 손실이 증가하며 이는, 소자로서 동작 특성을 상실하게 된다. 따라서 반 도체의 밴드갭이 클수록 높은 온도 영역에서도 반도체 특성을 유지하게 되 는 것이다. Si와 SiC, 두 소재를 비교하면 SiC의 원자간 거리가 Si보다 더 짧아 SiC 결정 내 자유전자를 생성하기 위한 에너지가 더 크기 때문에 SiC 의 밴드갭이 더 크며, 결과적으로 SiC 소자가 Si 소자보다 높은 온도에서 사용이 가능한 것이다. 이와 같은 이유로 SiC는 Si보다 더 큰 전리 충돌 에 너지가 필요하기 때문에 절연 파괴전압이 커지게 되며 고전압에서도 구동하 게 되는 것이다. 고온, 고전압 환경에서의 동작이 가능하다. 또한, 열전도율 이 높다는 것은 SiC 소자가 저항으로 발생한 열을 쉽게 배출시켜 소자의 성능을 높이고, 부가적인 냉각장치가 필요 없어 부피감소를 이룰 수 있다. 이러한 특성으로 인해 결과적으로, SiC 소자는 고온, 고전압, 대전류와 같은 환경에서 고효율, 고신뢰성의 장비를 구현할 수 있어 전력반도체 분야에서 많이 연구되고 있다.

결정학적으로 육방형 구조를 가지는 SiC는 수많은 방위면을 가지게 되는 데, 그 중 대표적인 방위면을 Fig. 4에 표시하였다. 대표적인 방위면으로 c-plane인 (0001)면, m-plane인 (1-100)면, a-plane인 (11-20)면이 있 다. 그 중, SiC 소자는 주로 c-plane인 (0001)에서 응용되기 때문에 단결 정 성장 또한 [0001] 방향으로 성장하여 단결정 기판 웨이퍼를 제작하게 된다. SiC의 경우, C와 Si의 전기음성도가 각각 2.5, 1.9로 상대적으로 높은 C가 음전하, 낮은 Si가 양전하를 가지며 자연적 분극으로 서로 대전된 상태 가 된다. 그리고 SiC의 모든 폴리타입은 c-axis인 [0001] 방향으로 Si, C 의 원자단위 최밀충진구조를 이루며 Si와 C가 반복 적층되는데, 이는 대전 된 전하 역시 (+)와 (-)가 서로 반복되어 나타남을 알 수 있다. 이를 보다 큰 범주에서 보면 잉곳 또는 웨이퍼의 위, 아래 면이 서로 Si-face인 (0001)면과 C-face인 (000-1)면으로 이루어지며, Si-face에서는 양전하, C-face에서는 음전하로 대전되어 있다. SiC의 Si-face와 C-face는 계면 에너지에서도 차이가 있다. 이로 인해 단결정 성장 측면에서 각 면으로 성 장한 결정은 서로 다른 결과를 보인다. Si-face로 성장한 결정은 종자결정 과 무관하게 주로 6H-SiC가 성장되며, C-face로 성장한 결정은 주로 4H-SiC가 성장된다[24]. 이러한 점에서 본 논문은 전력반도체에 적합한 특성을 가지는 4H-SiC를 성장하고자 C-face면으로 성장을 진행하였다.





Fig. 1. Basic structural tetrahedron unit of SiC.



Fig. 2. (a) Closed packed structure plane and (b) crystallographic structure of SiC polytypes.



Fig. 3. Temperature dependent stability diagram of SiC polytypes.

Parameter	Si	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC
Bandgap(eV)	1.12	2.3	3.26	3.03
Breakdown-field(MV cm ⁻¹)				
(perpendicular to c-axis)	0.2	10	2.2	3.0
(Parallel to c-axis)	0.3	1.0	2.8	1.7
Electron mobility (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)			21	
(perpendicular to c-axis)	1200	000	800	400
(Parallel to c-axis)	1200	900	650	60
Hole mobility(cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	480	40	120	80
Saturated electron velocity(10 ⁷ cm s ⁻¹)	1.0	2.5	2.0	2.0
Thermal conductivity(W cm ⁻¹ K ⁻¹)	1.5	3-4	3.0-3.8	3.0-3.8

Table 1. Electrical and thermal properties of Si and polytypes of SiC.



Fig. 4. SiC crystal planes.

2.2. SiC 단결정 성장법

SiC는 1824년 스웨덴의 화학자였던 J. J. Berzelius에 의해 처음 발견되 었다. 이후 Despretz(1849), Marsden(1880), Colson(1882)이 비체계적인 SiC 합성법들을 보고하였으며 E. G. Acheson이 19세기 말, 탄소 발열체 주 위에 코크스와 실리카(SiO2)의 혼합물을 채워 넣고 이를 발열하여 SiC powder를 제조함으로써 상업적으로 생산이 가능하다는 것을 확인했다. 이 를 바탕으로 Carborundum사를 설립하여 본격적으로 SiC 분말을 판매하기 시작하였으며, 다이아몬드에 가까운 강도로 인해 초기에는 연마제로 많이 사용되었다.

이후, 1955년 J. A. Lely는 자신이 개발한 Lely sublimation법을 처음으 로 제안하여 SiC 단결정 성장의 가능성을 열었다[25]. Lely 다결정의 SiC 분말을 가압 분위기에서 2600℃까지 가열하여 보다 높은 품질의 SiC 단결 정을 성장하는 것에 성공하였다. Fig. 5에서 Lely sublimation의 모식도를 보여준다. 유도가열식 Reactor에 흑연 도가니를 위치하고 외부는 Thermal insulator로 감싼다. 그리고 흑연 도가니 내부의 원통부를 SiC 원료로 채우 고 중앙부를 Porous graphite를 이용하여 비어있는 상태로 두어 Growth cavity를 구성한다. 이후 가압 분위기에서 2500℃를 유지하여 SiC 원료가 승화되어 내부 Growth cavity에서 SiC platelets를 만드는 방식이다. 이 방 법을 통해 전위 결함 밀도가 낮은 고순도 SiC platelets를 얻을 수 있다. 하 지만 이 방식으로 얻은 SiC는 모양이 불규칙하며 크기는 넓이 1~2 cm², 두 께 0.3~0.5 mm에 폴리타입도 4H-, 6H-, 15R-SiC가 혼합되어 있어 현재 처럼 웨이퍼 형식으로 제조하기는 어렵다. 하지만 Lely sublimation법으로 생산된 단결정 SiC는 이후 많은 SiC 단결정 성장법에서 초기 종자결정을 제공하는 방법으로써 크게 기여하게 된다. Lely sublimation법으로 비록 크기는 작지만, 이전과 비교했을 때 단결정 이면서 순도가 높은 SiC 종자결정이 보급되어 다양한 성장법을 시도할 수 있게 되었으며, 더 품질이 높고 대구경화된 SiC 단결정을 얻고자 다양한 연 구가 진행되었다. 이번 장에서는 Lely sublimation법 이후의 다양한 단결정 성장법 중에서도 대표적인 방법인 PVT (Physical Vapor Transport), HTCVD (High Temperature Chemical Vapor Deposition), TSSG (Top-Seeded Solution Growth)의 원리와 특징에 대해 서술하고자 하며, Table 2에서 대표적인 성장법들을 간략하게 요약하였다.





Fig. 5. Schematic of Lely method.

	PVT	HT-CVD	TSSG	
Schematic	Fig. 6	Fig. 7	Fig. 8	
Raw materials	SiC Power	SiH4, SiCl4, TMS, MTC,	Si-based transition metal(Fe, Cr, Ti,) solvent	
System	close	Open	Open	
Growth condition	2300~2400°C	2100~2300°C	1750~2100°C	
Growth rate	0.3~0.5mm/h Max. 2mm/h	0.3~1.5mm/h Max. 2.4mm/h	0.3~1.0mm/h Max. 2mm/h	
Advantage	Technology learning relatively easy in the commercialized technology	High purity, C/Si ratio control, Continuous supply of the source	High doping efficiency, Available of high quality	
Disadvantage	Require high purity raw powder, Limit to High-quality, Non- Uniform quality	Polytype determination, Technology learning is difficult compared with other method.	Low carbon solubility in Si melt, Interaction of Si melt and crucible, Metallic contamination	
Main player	Wolfspeed Dow Corning II-VI Tankeblue	Norstel Denso	Nagoya university Toyota NSSMC	

Table 2. Various SiC single crystal growth method.

2.2.1. 물리적기상수송법(PVT)

앞서, 1955년 Lelv에 의해 SiC의 고순도 합성법이 발표되고 이후 1978 년, 러시아의 Y. Tairov가 Lely sublimation으로 얻은 고순도 SiC를 종자결 정으로 사용하여 Seeded sublimation(Modified Lely sublimation)법을 개발 했다[5]. Fig. 6(a)에서 기존의 Lely Sublimation와 달리 Seeded subliamtion은 SiC 원료를 하부에 두고, 상부에 종자결정을 부착한 뒤, 온도 를 2300~2400℃까지 승온시켜 유지하다. 이때, SiC 원료의 온도는 상대적 으로 높게, 종자결정의 온도는 상대적으로 낮게 설정하며 원료와 종자결정 사이의 온도차는 약 100℃로 설정한다. 이후, 원료에서 승화된 SiC 기반의 물질(Si, Si2C, SiC2)이 종자결정에서 응축되고 결정화가 이루어지는 방식 이며 온도차가 결정 성장의 구동력이 된다[26]. 이 방식은 승화된 물질이 물리적으로 이동하여 종자결정에서 성장되는 방식으로 현재는 PVT(Physical Vapor Transport)라고 불리며, PVT의 장점은 높은 성장률 과 대구경화의 용이성으로 Cree, Tankeblue, SiCC사 등 많은 제조 회사에 서 PVT로 SiC를 양산하고 있다[27].

PVT의 주요 성장 변수로는 도가니의 기하학적 구조, SiC 원료 부분과 종 자결정 부분의 온도구배, 분말의 순도, 종자결정 자체의 품질, 흑연 도가니 상부에 종자결정이 부착되어있는 상태, 공정 압력 등이 있다. PVT에서 도 핑을 하기 위한 방법은 p-type에서는 SiC 원료 분말에 B(Boron) 원료 분 말을 섞어주는 방법이 있으며, n-type에서는 챔버 내에 N(Nitrogen) 가스 를 주입하는 방법이 있다[28]. 이때, PVT에서 성장시간이 지남에 따라 도 핑 원료 물질이 점차 고갈되어 도핑 농도가 성장 두께에 따라 감소하는 문 제가 생길 수 있는데, 이를 보완하기 위한 방식이 M-PVT(modified PVT) 방식이다[29]. Fig. 6(b)에서 PVT 챔버에 가스 파이프를 추가하여 가스 캐 리어를 일정한 양으로 주입하여 성장시간에 따라 도핑 농도가 감소하는 것 을 방지한다.

PVT의 단점은 결정의 공정 제어에 변수가 많아 성장 속도 제어, 재현성 확보의 어려움 등이 있으며 승화시킨 기상의 원료를 고상의 결정상으로 만 드는 방법이기 때문에 결정 내 전위 결함제어에 한계가 있는 것으로 여겨져 왔으며, 최근에도 이와 같은 한계점을 돌파하기 위한 연구가 활발히 진행 중이다.





Fig. 6. Schematic of (a) PVT method and temperature gradient and (b) M-PVT method.

2.2.2. 고온화학기상증착법(HTCVD)

화학기상증착법인 CVD(Chemical Vapor Deposition)은 Si 전구체 (SiCl4, SiH4 등) C 전구체(C2H4, C3H8, CH4)를 공급하여 챔버 내부에서 열, 플 라즈마, 빛 등에 의해 화학적으로 분해한 후, 종자결정에서 SiC로 재결합하 여 단결정을 성장시키는 방법이다[30]. Fig. 7(a)에서 SiH4, CH4, C3H8 등 의 기체 소스를 주입한 후, 화학적인 반응을 시켜 단결정을 성장하고 반응 후 남은 물질들은 빠져나갈 수 있도록 하는 구조를 보여준다. CVD의 성장 온도는 1500~1650℃로 성장속도는 약 2~3 µm/h이며, 특징으로는 조성조 절의 용이성, 고품질의 박막을 성장할 수 있다는 점으로 보통 에피층 성장 에 주로 사용되며, 고순도의 전구체(Precursor)를 사용하면 결정에 순도를 높일 수 있다. 또한, 열린계의 특징을 이용하여 지속적으로 Source를 공급 함으로써 연속 성장이 가능하다. 하지만 에피층 성장은 매우 소모적이며 공 정 비용이 높다는 단점이 있다. 이를 해결하기 위해 전구체를 높은 분압으 로 주입할 수 있지만, 이는 불균일한 핵생성을 야기한다.

이를 해결하기 위한 방법으로 HTCVD(High Temperature Chemical Vapor Deposition)가 대두되었으며, 약 1700~2300℃의 비교적 고온으로 높은 분압의 전구체를 주입할 수 있는 조건을 달성할 수 있게 된다[31]. Fig. 7(b)는 HTCVD에 대한 모식도를 나타낸다. 추가적으로 Si와 결합이 강한 기체 소스를 넣어주어서 실리콘 액적을 방지하는 방식이 있다. 하지만 HTCVD에서도 여전히 공정 단가가 비싸다는 점과 전구체로 사용되는 기체 공급물질이 폭발성이나 유독성이 매우 강해 공정에 많은 주의를 요구하는 점, 그리고 실험 재현성이 떨어져 장시간 성장시간을 요구하는 벌크(bulk) 단결정 기판을 성장하는 데에 적합하지 않다는 점 등 다양한 문제가 남아있다.



Fig. 7. Schematic of (a) CVD method and (b) HTCVD method.

2.2.3. 상부종자용액성장법(TSSG)

액상성장법(Liquid phase growth)은 단결정을 성장하는 보편적인 방법 중 하나로써, 원료를 고온에서 용융시켜서 성장하는 방법이다. 그 중 TSSG 는 상부에 종자결정을 부착한 봉을 용액에 침지시켜 성장하는 방법으로, Si, GaAs, InP등을 단결정으로 성장하는 Czochralski법이 대표적이다. SiC 단결 정을 위한 TSSG는 1960년 독일의 F. Halden 등에 의해 개발되었다[32]. 당시에 다른 재료의 액상 성장법의 특징인 전위 결함 밀도를 감소할 수 있 다는 장점으로 SiC 단결정 또한 크게 향상시킬 수 있을 것이라 예측했고 그에 대한 연구가 활발히 진행되었다. 그러나 1970년대에 PVT가 크게 발 달하면서 대부분 기관에서 용액성장법을 중단하게 되었다. 이후, 1990년대 중반 독일의 D. H. Hofmann 등이 TSSG의 가능성을 제시하여 다시 연구가 활발하게 진행되었다[6]. 용액성장법의 특징은 성장온도가 1700~2100℃로 다른 SiC 단결정 성장법에 비해 비교적 낮은 온도로 성장할 수 있고 Si 기 반의 원료를 사용하기 때문에 공정 단가를 낮출 수 있으며, 열응력으로 인 한 결정 품질 저하 문제를 해결할 수 있다는 장점이 있다. 이러한 용액성장 법의 특징은 기존 SiC 단결정 성장 방법으로 널리 사용되던 PVT가 가지는 문제를 해결하고 낮은 전위 밀도를 가지는 방법으로 국내외에서 연구가 활 발히 진행되었다. 특히, 일본 나고야 대학의 Ujihara 그룹에서 연구한 전위 결함 변환 기술은 전위 결함 밀도의 비약적 감소가 가능한 것으로 알려져 있어 용액성장을 통하 고품질 SiC 잉곳 성장 연구에 타력을 받기도 했다[8 -11].

TSSG는 Fig. 8(a)에서 표시된 것과 같이, 고순화 처리된 탄소 도가니 내 부에 실리콘 기반의 원료를 담아 준비한다. 그리고 유도가열식 챔버 내부에 도가니를 위치시키고 내부를 가열하여 원료를 용융한다. 챔버 내부 모식도 는 Fig. 8(b)에 나타내었다. 이 과정에서 탄소 도가니는 원료를 담는 용기 의 역할인 동시에 실리콘 기반의 용융액 내부로 탄소를 공급하는 원료의 역 할을 동시에 수행한다. 여기서 탄소의 공급원은 도가니이므로 도가니에서 용해된 탄소가 용융액에 전반적으로 확산하는 데에 충분한 시간이 필요하 다. TSSG의 성장온도는 일반적으로 1700~2100℃로 설계한 성장온도에 도 달했을 때, 해당 온도에서 일정 시간 이상 유지하여 용융액 내의 탄소가 고 르게 분산될 수 있도록 안정화 시간을 가지게 한다. 그리고 안정화 시간 이 후에 종자결정을 용액 표면으로 수직 하강하여 일정 깊이까지 침지하거나 데니스커스 형성과 같은 기술을 적용한 뒤, 단결정 성장을 진행하게 된다 [33].

Si이나 Sapphire의 단결정 성장법으로 잘 알려진 Czochralski법은 원료 물질과 성장된 결정의 물질이 같은 Congruent 성장법이다. 하지만 SiC의 경우, 용융하기 위해서 100,000 기압 이상의 압력과 3200℃ 이상의 온도가 필요한데, 일반적인 액상성장법으로는 SiC 단결정 잉곳을 성장시킬 수 없 다. 따라서 앞서 설명한 TSSG의 공정에서 흑연 도가니로 탄소를 실리콘 기 반의 용융액에 용해시키는 방법인 non-congruent 성장법을 이용하게 되는 이유이다. 이러한 부분으로 인해 TSSG의 다양한 장점에도 불구하고, 아직 해결해야 할 문제가 남아있다. 먼저, Fig. 9의 Si-C 상태도를 보면 알 수 있듯이 Si 용융액에서 C의 낮은 용해도로 성장 속도가 낮은 문제가 있다. 낮은 탄소 용해도 문제를 해결하기 위해서 다양한 방법이 연구되었는데, 전 이금속을 Si와 같이 첨가함으로써 낮은 탄소 용해도를 해결할 수 있다[34]. Fig. 10에서는 다양한 전이금속과 Si의 몰 비율에 따라 탄소 용해도를 열역 학적으로 계산한 그래프이다. 이 그래프에서는 많은 전이금속이 탄소 용해 도를 높일 수 있을 것으로 예상되지만, 주의해야 할 부분은 Si-C-X의 3성 분계로 성장온도에서 다른 화합물을 형성하지 않아야 하며 성장한 SiC 단 결정으로 혼입되지 않아야 한다. 이를 바탕으로 Fe(Iron), Cr(Chromium), Ti(Titanium) 등이 탄소 용해도를 높이는 전이금속으로 이용되며, 특히 Cr 을 이용한 연구가 많이 이루어져 보편적으로 사용되는 전이금속이다. 한편, 전이금속의 몰 비율이 증가함에 따라 탄소 용해도가 급격히 증가하다가 40 mol% 전후로 탄소 용해도 증가 폭이 감소하는데, 이 때문에 30~40 mol% 만 첨가하는 것이 적합하다. 또한, 탄소 용해도 측면 이외에도 잉곳의 표면 Morphology의 개선을 위해서 전이금속을 추가하기도 하는데, Al(Aluminum), Sn(Tin) 등이 이용된다[35,36]. 하지만 Al의 경우, SiC 단 결정에서 p-type dopant로 작용하므로 n-type SiC를 성장하고자 하는 경 우에는 첨가량을 제어가 필요하다[37].




Fig. 8. Schematic of (a) TSSG method proceduer and (b) TSSG chamber.



Fig. 9. Si-C phase diagram.



Fig. 10. Calculated carbon solubility in various solvent compositions(Si- $X_{transition metal}$)

2.3. SiC 단결정 결함

전력반도체로써 SiC 소자는 Si 소자보다 많은 이점이 있지만, SiC 단결정 내에 잔류하는 다양한 결함들, 특히 소자에 치명적인 악영향을 미칠 수 있 는 결정학적 결함, 즉 Killer defect가 기판 내 잔류하여 소자의 기반이 되 는 에피텍셜층(epitaxy layer)의 품질에까지 악영향을 미치고 있으며, 이는 여전히 해결해야 할 과제로 남아있다[38]. Killer defect 중에서도 소자에 가장 치명적인 Micropipe와 저각경계(Low-angle grain boundary)와 같은 결함은 최근 상용화 되고 있는 SiC 기판에서는 거의 볼 수 없으나, 그 외에 도 최근 들어 고전력용 전력반도체 소자에 안 좋은 영향을 미치는 것으로 보고된 TSD 등과 같은 전위 결함을 비롯하여 국부적인 응력에 의한 기타 결함들이 아직 결정 내에 다수 존재하고 있다. 각 결함마다 발생하는 원인 과 결함의 형태, 그리고 결함을 해결 방법이 다양하기도 하며, 특히 TSSG 로 성장한 단결정 잉곳에서만 특정적으로 관측되는 결함도 있으므로 이들을 모두 제어하는 것이 SiC 용액성장 관점에서 중요한 이슈이다. 따라서 이번 장에서는 TSSG로 성장한 SiC 단결정에서 관찰할 수 있는 다양한 결함들에 대해 소개하고자 한다.

2.3.1. 폴리타입

서로 다른 SiC 폴리타입은 전기·화학적 특성이 상이하므로 반도체 소자 제작을 위한 잉곳 성장 시 단일의 폴리타입으로 성장되는 것이 요구되는데, 이는 잉곳에 다양한 폴리타입이 혼재되어 성장된 경우 소자의 신뢰성이나 소자 수득률을 저하하기 때문이다. 이런 이유로 SiC 단결정 잉곳을 생산할 때, 단일의 폴리타입으로 성장할 수 있도록 성장조건을 갖추어야 한다. 대 표적으로 4H-, 6H-, 15R-SiC에서, 서로 안정상을 가질 수 있는 온도와 압력이 비슷하여 상호 혼입될 수 있는 폴리타입이다. 폴리타입이 혼입되는 주요한 원인은 성장 중에 2D nucleation으로 새로운 적층 주기를 가지는 핵 이 생성되어 성장하거나, 적층 결함으로 인해 성장 방향의 적층 주기가 바 뀌어 성장하게 되면 폴리타입이 혼입되게 된다. Fig. 11는 UVF(Ultra Violet Fluorescence) 분석 사진으로 자외선을 성장 표면에 조사하여 형광 되는 모습을 찍은 사진이다. UVF는 폴리타입의 밴드갭 차이로 인해 폴리타 입에 따라 형광되는 색에 차이가 나는 것을 이용한 정성적인 폴리타입 분석 법으로 보통 4H-SiC는 녹색, 6H-SiC는 주황색으로 형광된다[39]. Fig. 11의 경우에서 성장 표면의 중심부에서 일부 6H-SiC가 혼입되어 있고, 외 곽부는 대부분 다결정으로 성장하였다는 것을 확인할 수 있다.

2.3.2. 전위 결함

전위는 결정 격자 내에 침입 원자나 공공으로 인한 굴곡 등의 응력이 발 생하면 이 응력을 완화하기 위해 결정 내에서 전위를 생성시키게 된다. 일 반적인 결정 격자 내에 존재하는 전위로는 Micropipe, TED, TSD, BPD 등 이 있다.

Micropipe는 SiC 결정 내에서 치명적인 결함으로써 현재 상용화된 SiC에 서는 거의 볼 수 없는 결함이다. 이 결함은 한 번 생성되거나 종자결정에 이미 존재했던 Micropipe는 거의 제거되지 않고 성장 종료까지 결정 내에 존재하며, 성장하는 방향으로 계속 이어지고 크기는 수~수십 µm까지 다양 한 크기로 발견된다. 생성되는 원인은, PVT에서는 도가니나, 원료 분말, 외 부에서 잔류하는 금속 이온들과 불순물, TSSG에서는 Si 용액에 촉매 역할 을 하는 전이금속의 혼입으로 발생한다[40]. 이는 Si-C의 결함 및 격자 틈

으로 혼입 또는 침입하여 국부적인 격자 전이를 야기하고, 이로 인해 격자 결합의 Void 또는 Vacancy가 계속적으로 존재하게 되어 결국에는 Micropipe로 남게 된다. 특히, 나선 전위 다발에 의해 전위 중심에서의 응 력으로 인해 Micropipe가 형성되기도 한다[41].

격자 내 응력이 발생하였을 때 Micropipe와 같은 killer defect 이외에도 응력을 완화하기 위해 발생하는 결함으로 전위가 있다. 전위의 종류로, Fig. 12에서 보이는 <0001> 방향으로 성장 기판의 표면까지 관통하는 전위인 관통칼날전위(Threading edge dislocation, TED)와 관통나선전위 (Threading screw dislocation, TSD), 성장하는 step 방향인 <11-20> 방 향으로 c-축 면과 평행하게 전파되는 전위인 BPD(Basal plane dislocation)가 있다. 각 전위들은 전위선(Dislocation line)과 Burgers vector의 관계에 따라서 명확히 구분되며, 각 전위가 갖는 벡터값은 Table 3에 정리하였다[42]. 웨이퍼 내에 전위 결함이 많으면 소자에 악영향을 미 치는데, 이 때문에 소자 제작 시 웨이퍼 내의 전위 결함 밀도를 파악할 수 있어야 한다. 전위 결함들을 관측하기 위한 방법은 다양하다. 그 중에서 널 리 이용되는 방법은 화학적 에칭(Chemical etching)법으로, Wafering 가공 후 KOH를 이용하여 500℃에서 10분 정도 표면을 식각하면 전위 주변에 형성되어 있는 응력 위주로 먼저 식각 된다. 이를 통해, 전위의 개수와 종 류를 대략적으로 파악할 수 있고, 전위 결함 밀도 측정이 가능하다. Fig. 13 에서 화학적 에칭을 통한 각 전위의 모습을 보여주는 예시이다. Burgers vector가 비교적 작은 TED는 작은 구형으로 형태로 관찰되며, BPD는 c-축 면과 평행하므로 구형에서 벗어난 좁쌀 형태의 모습을 보이고 있다. TSD는 Burgers vector가 비교적 커서 큰 구형의 형태로 관찰되며, Micropipe의 경우 TSD보다 크게 관찰되지만, 사진에서는 관측할 수 없다. 그 외에 사진 전역에 펼쳐진 직선 형태들은 wafering 가공 중 발생한 스크 래치이다. 화학적 에칭을 통해 결과적으로 각 전위의 종류에 따른 개수를 파악할 수 있으며, 이를 전위 밀도(Etch pit density, EPD)로 표기할 수 있 다. 이는 웨이퍼의 품질을 비교하는 척도로 활용된다[43].

2.3.3. 면상 결함

SiC 결정에서 Si 혹은 C의 Vacancy 혹은 침입물이 Si나 C의 자리를 치 환함으로써 격자 내 응력을 완화하기 위해 적층 변형을 만들거나, 서로 다 른 폴리타입이 만나는 경계에서 격자 간의 부정합으로 인해 면상 결함을 발 생시킬 수 있다[44]. 이러한 면상 결함은 결정 내에서 결정학적인 형태를 가지고 발생하며, 결정 전체 영역에 걸쳐서 생성될 수 있으며 경계면을 따 라 무수히 많은 전위들이 있을 수 있다. 면상 결함의 종류로는 결정의 규칙 적인 배열 순서가 국부적으로 깨진 영역을 의미하는 적층 결함(Stacking faults), 전위가 나열되어있는 경계면을 두고 양쪽의 격자가 어긋난 각도의 정도에 따라서 저각입계(Low-angle grain boundary, LAGB) 또는 대각입 계(High-angle grain boundary)로 분류할 수 있으며, 서로 다른 폴리타입 이 만나는 경계에서 격자 간의 부정합으로 인해 역위상경계(Anti-phase boundary)가 발생하기도 한다. 면상 결함 중 저각입계의 형성 과정은 성장 시 격자 내에 응력이 발생하여 전위가 발생하게 되고, 응력을 완화하기 위 해서 전위가 이동하여 특정 위치에 집합하게 된다. 이후, 일렬로 정렬하 전 위를 기준으로 Grain boundary와 비슷한 경계면이 생기는데, 이때 생성되는 격자 사이의 경계면을 저각입계 또는 Sub-grain boundary라고 한다.

앞서 설명한 결함들은 주로 결정학적 측면의 결함에 해당한다. SiC에서 발생하는 결함은 결정학적 결함 외에도 형태학적 결함(Morphological defect)이 존재하며 매크로 결함(Macro defect)이라고도 한다. 특히, TSSG 는 Si 기반의 용융액에 직접 침지하여 성장하는 방법으로 다른 성장법에서 는 발견되지 않는 다양한 매크로 결함이 발생할 수 있다. 이러한 결함은 잉 곳을 웨이퍼로 가공하는 과정에서 파단과 균열을 일으킬 확률이 급격히 높 아지는 요인으로 가공의 난이도가 높아지는 결과를 초래하며, 소자로서 활 용가치를 크게 하락시키기도 하여 수득률에 크게 영향을 미친다. 이는 상업 적으로 손실을 일으키기 때문에 반드시 제어해야 하는 결함이다. 이러한 이 유로 매크로 결함은 TSSG를 이용한 SiC 단결정 성장을 어렵게 만드는 요 인으로 작용한다.

- 금속 개재물(Metal inclusion)

금속 개재물(Metal inclusion)은 성장 중인 잉곳에 용융액이 침입하여 발 생하는 결함이다. 성장 속도가 과도하게 높을 경우, 성장 중인 잉곳 표면에 서 거친 표면을 형상하거나 Step-bunching을 발생시킨다. 거친 표면과 Step-bunching은 표면이 완전히 매워져 있지 않고 비어있는 공간을 형성하 는데, 이러한 빈 공간 사이로 용융액이 그대로 잔류한 상태에서 결정이 성 장하면 발생한다. Fig. 14(a)는 금속 개재물이 SiC 결정의 표면 사진을 보 여주고 있다. 금속 개재물은 SiC 결정 내에서 용융액이 잔류해서 생긴 것으 로, SiC와 근본적으로 물질이 다르다. 따라서 금속 개재물의 잔류 여부는 X-ray 투과 사진을 통해 간단히 파악할 수 있다. Fig. 14(b)는 잔류한 금 속 개재물이 SiC를 X-ray를 투과하여 찍은 사진으로, SiC와 금속 개재물의 밀도 차로 인해 Dark contrast 부분이 생긴 것을 보여준다[45].

이를 해결하기 위한 방법으로 K. Kusunoki 연구팀은 SGCS(Solution Growth on Concave Surface) 방식을 개발하였는데, 금속 개재물이 없는 SiC 단결정 성장법을 제시한 바 있다[46]. SGCS는 TSSG에서 용액 내 결 정이 성장하는 높이와 용액 흐름을 제어함으로써 잉곳의 표면을 오목하게 만들면서 성장시키는 기술로, SGCS를 통해 매끄러운 표면을 가지면서 금속 개재물이 없는 잉곳을 성장하는 데에 성공하였다고 발표했다.

- Silicon droplet

TSSG는 액상과 고상의 계면 상에서 단결정이 성장되며, PVT와 달리 결 정 성장 후에 성장된 결정을 용융액 내부로부터 외부로 끌어올리는 동적 공 정이 필요하다는 차이점이 있다. 이러한 과정에서 결정 표면에 실리콘 기반 의 용융액이 삼각뿔 형태로 남게 되며 냉각 과정에서 그대로 고상화 되면서 Fig. 15 왼쪽 사진과 같이 결정 표면에 잔류하게 된다. 이를 droplet(액적) 이라고 하며, SiC 용액성장에 주로 사용되는 원료는 Si 기반이므로, Silicon droplet이라고 명명한다. Silicon droplet은 기계적, 화학적으로 제거할 수 있지만, Silicon droplet이 공기 중에서 고상화 되는 과정에서 Si과 SiC 열 팽창계수 차이로 인해 열응력을 발생하게 되고 이는 결정 표면에 잔류 응력 을 야기하며, 결과적으로 후가공에서 균열을 일으키는 요인으로 작용한다.

Silicon droplet을 해결할 수 있는 방안으로 본 연구팀에서 성장 완료 후 용융액으로부터 성장된 결정을 끌어올린 상태에서 바로 냉각하지 않고 성장 온도를 유지한 상태에서 약 10시간 동안의 열처리 공정을 추가함으로써 Silicon droplet을 증발시킬 수 있는 방법을 발표한 바 있다[47]. Fig. 15의 왼쪽과 오른쪽은 열처리 후공정을 진행하지 않은 것과 진행한 것의 차이를 보여주는 사진이다. 이 공정을 통해 성공적으로 Silicon droplet을 제거하였 으며, Silicon droplet이 고상화 될 때 발생했던 열응력을 근본적으로 해결 할 수 있음으로 SiC 결정의 품질을 향상시킬 수 있었다.

- Pore defect

Pore defect는 용융액 내부로 혼압된 기체가 기포를 형성하여 결정 성장 면에 흡착되어 발생하는 결함으로써 주로 액상 성장법에서 발견되는 결함이 다. Fig. 16에서 보이는 것처럼 수 µm부터 수 mm까지 다양한 크기로 형성 되며, 성장 표면으로 pore가 열려 있다면 opened-pore defect, 성장 내부 에서 pore가 닫혀있다면 closed-pore defect로 칭한다. Fig. 17은 pore defect의 형성 과정을 모식도로 나타냈으며 자세히 서술하면, 본 성장 전, 종자결정은 용융액에 침지하기 전에 실리콘 기반의 금속이 용융되고 탄소가 용해될 수 있는 충분한 시간을 갖는다. 그동안 아르곤 기체 분자가 일부 용 융액 내부로 용해되고 기포를 형성하게 된다. 그리고 용융액에 기포가 형성 되어 있는 상태에서 종자결정을 용융액에 내려 성장을 진행하면 기포가 성 장 잉곳에 그대로 흡착된 상태로 성장하게 된다. 결과적으로 잉곳 표면에 opened-pore defect와 잉곳 내부에 closed-pore defect를 확인할 수 있게 된다.

기포를 형성하는 요인은 기포 핵생성 이론과 헨리의 법칙을 통해 도출할 수 있다[48]. 기포핵생성 이론은 액체 내에는 분자들 간의 응집력이 존재하 는데, Fig. 18(a)에 보이는 그래프에서 분자들 간의 거리에 따라 포텐셜 에 너지를 알 수 있다. 이 그래프에서 기울기가 분자 간 응집력에 해당하는데, 최대 기울기 이상만큼의 인장력을 액체에 가하게 되면 기포가 형성된다. 이 인장력은 기포 내부의 압력과 기포 외부에 있는 액체 사이의 압력 차로, Fig. 18(b)에 표시한 그림과 같으며 수식으로 표현하면 다음과 같다.

$$P_V - P_L \rangle \frac{2S}{R} \tag{1}$$

$$\Delta P_C = \frac{2S}{R_C} \tag{2}$$

여기서 *P_V*는 기포 내의 기체 압력, *P_L*은 기포 외부의 액체 압력이며, *R* 은 기포 반경, *S*는 표면장력이다. 압력차가 2*S/R*로 분자 내 압축력보다 클 때 기포가 생성되기 시작한다. 이때, 액체 내에 기포를 생성할 수 있는 임 계 인장력인 압력차 Δ*P_c*는 2*S/R_c*가 된다. 주의할 것은, 이 경우에 있어 기 포 내의 압력이 오직 액체가 기화되어 생긴 증기 압력인데, 실제 상황에서 는 액체 내부에 용해된 기체가 존재하기 때문에 그에 따른 추가 변수도 고 려해야 한다. 따라서 용해된 기체에서 발생한 부분압력(*P_G*)을 기포 내 압력 에 더해주게 되면 아래 식으로 표현할 수 있다.

$$(P_V + P_G) - P_L \rangle \frac{2S}{R_C} \tag{3}$$

$$\Delta P_C = \frac{2S}{R_C} - P_G \tag{4}$$

그러면 △P_c는 2S/R_c에서 용해된 기체로 발생한 부분압력을 빼준 값이 기포 형성에 필요한 인장력이 되며, 이를 기포 형성에 필요한 에너지로 다 시 정리하면 아래의 식과 같다.

$$W_C = 4\pi R_C^2 S - \frac{4}{3}\pi R_C^3 \Delta P_C = \frac{16\pi S^3}{3(\Delta P_C)^2}$$
(5)

여기서 W_c는 기포 형성에 필요한 임계 에너지이다. 그리고 이를 깁스의 수를 통해서 기포 핵 생성률로 정리하게 되면 다음 식과 같다.

$$J = J_{O} \ e^{-G_{b}} = J_{O} \ e^{-\frac{W_{C}}{kT}}$$
(6)

이와 같이, 수식에 따르면 액체 속에서 용해된 기체의 농도가 작아질수록 기포의 핵생성이 줄어들게 된다는 결과가 도출된다. 본 논문에서 말하는 TSSG 성장의 경우, 용해된 기체의 농도에 영향을 주는 인자도 고려해야 하 며, 이는 Henry의 법칙을 통해 상호작용하는 인자를 예측할 수 있다. 1803 년 영국의 화학자인 William Henry가 액체에 용해되는 양이 기체의 부분압 력에 비례한다는 사실을 발견했는데, 용해된 기체의 농도는 기체의 부분압 력에 비례한다는 것으로, 수식은 다음과 같다.

 $P = k \bullet C$

(7)

P는 액체 표면에서 기체의 부분 압력, C는 액체 내 기체 용질의 농도이 고, k는 헨리의 상수이며 용매, 용질, 온도에 따라 결정되는 값이다. 다시말 해, 기체의 부분압력이 용해된 기체의 농도에 비례한다는 것은 기포에 직접 적인 영향을 미치는 인자로 작용한다는 것을 알 수 있다. 정리하면, Fig. 19 의 모식도처럼 TSSG에서 아르곤 압력이 높아지면 용융액에 용해되는 기체 분자량이 많아지게 되어 기포가 과량 발생하지만, 아르곤 압력이 낮아지면 용해되는 기체 분자량이 적어져서 기포가 적게 발생할 것으로 예측할 수 있 다. 이를 통해 챔버 내부의 아르곤 기체 압력이 pore defect에 영향을 미치 는 인자임을 알 수 있다.

Pore defect는 다른 여러 그룹에서 다양한 해결책을 통해 제어하고자 했 던 바가 있다. 그중에서, 비교적 가벼운 기체인 He 가스를 이용하여 TSSG 법에 의한 pore defect를 제어에 성공한 결과가 있다[49]. 하지만 헬륨 가 스는 높은 단가와 챔버 내부 아크의 방전으로 인한 챔버 내부의 손상 등의 실용적인 측면에서 적용에 어려움이 있어 pore defect를 제어할 새로운 대 안이 필요하다. 이에 따라 본 연구에서는 헬륨 가스 대신 기존에 널리 사용되었던 아르곤 가스를 이용하면서 pore defect를 제어할 수 있는 공정에 대해 연구하였다. 앞서 설명한 기포 핵생성 이론과 헨리의 법칙을 이용하여 압력 변화에 따라 효율적으로 pore defect를 제어하는 방안에 논의할 예정이며, 결과적으로 챔버 내부 아르곤 압력을 단일 변수로 두고 압력에 따라 SiC 단결정 성장 표면 및 잉곳 내부 pore defect 밀도의 경향을 비교, 분석하여 최종적으로 pore defect를 최소화할 수 있는 TSSG 공정을 제시하고자 한다.





Fig. 11. Different SiC Polytypes measured by ultraviolet fluorescence analysis.



Fig. 12. The geometry of TED, TSD, BPD and Micropipe in SiC crystal.

Table 3. TED, TSD, BPD and Micropipe in SiC substrate.

Dislocation	Burgers vector	Major direction
Micropipe	n<0001> (n>2)	<0001>
TSD	n<0001> (n = 1, 2)	<0001>
TED	<11-20>/3	<0001>
BPD	<11-20>/3	<11-20>



Fig. 13. OM image of dislocations on a SiC substrate observed after chemical etching process.



Fig. 14. (a) As-grown surface image of SiC single crystal grown by TSSG method and (b) its transmission X-ray image.



Fig. 15. As-grown SiC crystals before and after annealing process after TSSG process.



Fig. 16. (a) A picture of the opened-pore defects on as-grown surface and (b) a transmission OM image of the closed-pore defects in a grown layer.



Fig. 17. Schematic of the pore defect formation mechanism.



Fig. 18. (a) A graph of the intermolecular force as a function of the intermolecular distance-potential energy and (b) a schematic of the single bubble in the liquid.



Fig. 19. Bubble formation mechanism depending on the argon pressure in TSSG chamber.

제 3 장 실험방법

3.1. 상부종자용액성장 (TSSG법)

본 연구에서는 SiC 단결정 성장용 상부종자용액성장법(TSSG) 장치를 사 용하여 Si 용융액 기반 단결정 성장을 진행하였으며, 한국세라믹기술원 (Korea Institution of Ceramic Engineering and Technology, KICET)에서 2014년에 셋업한 SiC 단결정 TSSG 성장 전용 장치(이하 "L1")를 활용하 였다. L1 장치 구성은 Fig. 20(a)에서 나타난 것과 같이 1)성장로: 내부에 유도 전류(Induced current)를 일으켜 가열하는 방식의 챔버, 2)제너레이 터: 코일에 전류를 공급하는 역할을 수행, 3)컨트롤러: 온도와 압력, 가스 유입량, 샤프트의 위치와 회전속도 등을 조절, 4)고온계(Pyrometer): 상부 와 하부 온도를 측정, 5)가스 실린더로 구성되어 있다. Fig. 20(b)는 챔버 내부 사진을 보여준다. 챔버 내부에는 전기 전도체(Electric conductor)에 유도 가열(Induction heating)을 일으킬 수 있는 RF coil(Radio Frequency coil)이 존재하며, 중앙에는 실리콘 기반의 원료를 담는 역할과 동시에 탄소 공급 역할을 하는 고순도 흑연 도가니를 위치시킬 수 있으며, 도가니 주변 으로 단열재(Thermal insulator)인 흑연 펠트(Graphite felt)로 덮여 있어 열의 유출을 막아주는 것뿐만 아니라 성장에 적합한 온도구배를 형성하는 역할을 한다. 전체 실험 과정 및 공정은 Fig. 21에 표시한 바와 같으며, 각 단계별 상세한 공정방법은 다음과 같다.

 종자결정 준비: SiC 성장용 종자결정은 2인치 상용 4H-SiC 기판을 이용했으며, 결정성장은 C-면, on-axis에서 이루어졌다. 본 연구에 서 사용한 성장 방법인 TSSG는 종자결정을 샤프트에 부착하여 준비 해야한다. 우선 SiC 종자결정을 부착할 샤프트는 고순화 처리된 흑연 소재로, 종자결정과 직접 부착되는 디스크 부분과 본체 부분으로 나 누어져 있다. 이유는 종자결정의 크기가 커짐에 따라 고온에서 흑연 과 SiC 사이의 열팽창계수로 인해 종자결정이 탈착되는 현상이 발생 하기 때문인데, 이러한 현상을 방지하고자 각기 서로 다른 물질을 이 용하여 부착하였다. 접합 공정은, PR(Photoresist)을 흑연 디스크에 도포한 상태에서 동의대학교의 접합 장비 내에서 로터리펌프로 진공 상태를 유지하며 6시간 동안 건조시킨 후, SiC 종자결정을 부착한다. 그리고 압착기를 접합 장비 내에 추가하여 SiC 종자결정이 부착된 흑연 디스크에 0.07 MPa 이상의 압력을 가하는 동시에 50℃에서 30 분, 550℃에서 2시간동안 열처리하여 접합한다. 이하 공정은 J. H. Kang의 연구에서 자세한 PR 접합 공정을 다루었다[50]. 이후, 디스 크와 샤프트 본체 사이에는 ResbondTM사의 931 Graphite adhesive 의 흑연 풀과 바인터를 1:0.35 비율로 섞은 물질을 도포하여 100℃ 에서 4시간, 130℃에서 16시간동안 열처리로 접합하여 준비하였다.

 용액 금속 준비: 앞서 SiC의 TSSG 성장법은 낮은 C 용해도로 인한 낮은 성장 속도가 단점임을 밝혔으나 이는 Fe, Cr, Ti 등의 전이금속 으로 해결이 가능하다. 본 논문에서는 pore defect를 관찰하는 것이 목적이므로 성장 속도를 높이고자 전이금속을 추가하였으며, 일반적 으로 가장 많이 사용되는 전이금속인 Cr을 39 mol%를 추가하였으 며, 표면 Morphology 개선 측면으로 Al을 1 mol% 추가하여 Si_{0.60}Cr_{0.39}Al_{0.01}의 용액 금속을 이용하였다. 금속을 담는 도가니는 샤 프트와 마찬가지로 고순도 처리된 흑연 소재의 도가니를 사용했다. 용액 높이는 30mm로 적용하여 각 금속의 양은 Si 296.95g, Cr 257.29g, Al 4.75g으로 준비하였다.

- 3. TSSG 결정 성장 준비: 종자결정이 부착된 샤프트와 용액 금속 원료 가 담긴 도가니를 챔버 내에 위치한다. 그리고 챔버 내 분위기는 로 터리 오일펌프(Rotary oil pump)로 진공(Vacuuming) 2회, 아르곤 (순도 99.999%)을 이용하여 퍼징(Purging) 3회 반복하여 잔류 불순 물을 줄이고 챔버 내에 불활성 분위기를 형성해준다. 여기서 첫 번째 와 두 번째 퍼징은 715 Torr까지 주입하였고, 세 번째 퍼징은 설정 된 성장 압력에 맞추어 주입한 후, 성장이 완료될 때까지 유지한다.
- 4. TSSG 성장 및 성장 변수: 퍼징으로 불활성 분위기 형성이 완료되면, 승온을 시작한다. 승온 속도는 분당 20℃를 초과하지 않게 한다. 그 리고 승온 중 1400℃와 1900℃에 도달했을 때 각각 1시간 30분을 유지하고 결정을 서서히 침지하여 10시간 동안 성장을 진행하고, 성 장이 완료되면 성장 결정을 용융액 표면으로부터 20mm 띄워 냉각한 다. 본 연구의 성장 변수는 압력을 단일 변수로 적용하여 700, 500, 300 Torr에서 진행하였으며 pore defect 부분에서 설명했듯이, 압력 에 따라 pore defect의 영향을 조사하기 위한 것이며 그 이상이나 이 하의 압력에서 실험하지 못한 이유는 장비의 한계로 인해 진행하지 못하였다. TSSG 성장 공정 과정을 Fig. 22에 표시하였다.
- 5. 후처리 및 결정 평가 분석: TSSG로 성장한 결정 표면에는 Si 기반의 금속 droplet이 잔류한다. 이를 제거하기 위해 불산(HF)과 질산 (HNO₃)으로 산처리하여 제거했다. 이후, 각 분석에 맞게 가공하여 OM(Optical Microscopy)으로 성장한 결정의 표면에 있는 opened-pore defect를 측정하였으며, X-ray CT로 성장 결정 내부 의 closed-pore defect를, Raman spectroscopy, HRXRD로 결정성 평가 등의 분석을 진행한다.



Fig. 20. Pictures of (a)the TSSG equipment in KICET with five functional units, 1. a chamber, 2. a generator, 3. a controller, 4. pyrometers, and 5. gas(argon), (b) the Hot-zone.



Fig. 21. Illestration of TSSG process.



Fig. 22. A graph of the experimental procedure for TSSG method.

ot

3.2. 결정 특성 평가

결정 성장을 마친 후 얻어진 각 단결정 샘플을 이용하여 실험 변수에 따 른 pore defect 크기 및 밀도 감소 경향을 정량적으로 분석하기 위해 광학 현미경, X-ray CT(X-ray Computed Tomography)와 같은 분석을 진행하 였다. 더불어 챔버 내부 압력에 따른 결정성 변화에 대한 분석을 위해 라만 분광법(Raman spectrascopy) 및 HRXRD(High-resolution X-ray diffraction)을 추가로 진행하였다. 분석에 활용된 장비들은 사진은 Fig. 23 에 모두 정리하였으며, 각 분석 별 장비 및 분석방법에 대해 본 챕터에서 간략히 소개한다.

3.2.1. 광학현미경

현미경(Microscope)은 눈으로 볼 수 없을 만큼 작은 물체나 물질을 확대 하여 관찰할 수 있는 장치로 성장 결정의 표면 등을 간단하게 분석할 수 있 는 장비다. 특히, 광학현미경은 가시광선을 이용한 기본적인 현미경으로 성 장 표면 형상 등을 간단하게 분석할 수 있게 한다. 따라서, 광학현미경을 통해 pore defect가 결정 내에서 어떻게 형성되어 있는지 관찰하기 위해 성 장면에서 Cross-section으로 간단하게 형태를 관찰하기 위해 사용했으며, 성장 결정 표면에서는 opened-pore defect의 크기 측정 및 밀도를 분석하 였다. 3.2.2. 라만분광법(Raman spectroscopy)

물질에 빛을 조사하면 산란(Scattering)이 일어나는데, 이때 산란된 빛의 대부분은 입사광과 같은 에너지를 가지는 탄성 산란이 일어나지만, 극히 일 부분(약 100만 분의 1)은 입사광과 다른 에너지를 가지는 비탄성 산란이 발생하게 된다. 이러한 비탄성 산란은 산란 물질 내부에서 상호작용으로 에 너지를 주고받은 후 산란이 되는 경우다. 이러한 현상을 인도의 물리학자인 C. V. Raman이 최초로 발견하였고, 이것을 라만 산란이라고 한다.

앞서 설명한대로. SiC는 수많은 폴리타입이 존재하며 폴리타입 마다 밴드 갭, 전기적 특성이 상이하기 때문에 단일 폴리타입으로 SiC 단결정 성장시 키는 것은 매우 중요하다. 이를 위해 SiC 성장 후 동일 SiC의 폴리타입의 변화를 측정하거나 미지의 SiC 샘플의 폴리타입을 특정하기위한 방법으로 라만분광법이 보편적으로 이용되는데, 이는 각 폴리타입마다 라만 산란의 스펙트럼이 다르기 때문이다. 특히, 라만은 비 파괴적이면서 별도의 샘플링 을 필요로 하지 않아 SiC 폴리타입을 직관적으로 분석하기 위한 가장 보편 적인 분석법으로 알려져 있다. 폴리타입을 구별하는 방법은 SiC 결정구조에 서 관측되는 고유 peak들의 위치를 통해 손쉽게 가능하다. 예를 들어, 3C-SiC의 경우는 TO peak 이 796cm⁻¹, LO peak이 972 cm⁻¹에서 측정이 되며, 4H-SiC는 TO peak이 776 cm-1, Lo peak이 964cm-1에서, 6H-SiC는 TO peak이 789, 767 cm⁻¹, LO peak이 965cm⁻¹, 15R-SiC는 TO peak이 797, 769, 797 cm⁻¹, LO peak이 965 cm⁻¹에서 측정됨으로 폴 리타입을 구별할 수 있다[51]. 일반적으로 SiC를 측정하면 측정영역에 따라 단일 폴리타입 peak이 나오거나 측정영역에 다양한 폴리타입이 섞여 있으 면 여러 peak 들이 혼재되어 나타나기도 한다. 라만분광법은 폴리타입을 특 정하는 것뿐만 아니라, 결정의 잔류응력, 결함분석 등을 비파괴적으로 분석

할 수 있는 방법이다.

본 연구에서 사용한 라만 장비는, 경상대학교에서 보유하고 있는 일본 나 노포톤(Nanophoton)사의 RAMANtouch 모델을 사용하였으며, 532nm 파장 의 레이저를 사용하여 성장한 결정의 폴리타입을 분석하였다.

3.2.3. HRXRD(High resolution X-ray diffraction)

XRD(X-ray diffraction)는 시료와 X-ray의 상호작용을 통해 결정구조, 품질, 잔류응력 등 다양한 분석을 비파괴적으로 할 수 있는 장비이다. 기본 적인 작동 원리는 브레그 법칙(Bragg's law)을 이용하는데 그 식은 아래와 같다.

nλ = 2d sinθ(8)여기서 n은 자연수, λ는 파장, θ는 입사각도, d는 원자 간의 거리로, 파장과 입사각도를 알면 원자 간의 거리를 알 수 있다. 여기서 X-ray를 시료에입사했을 때, 검출기(detector)에 X-ray가 검출되었을 때의 상황이다. 이때의 파장과 입사각도로 원자 간의 거리를 계산할 수 있고 이를 통해 미지의물질의 결정 구조를 파악할 수 있는 단서가 된다.

XRD는 결정의 품질을 평가하는 척도도 되는데, 이상적인 결정의 경우, 원자들이 모두 동일한 간격으로 배치되어 있어 단일 6에서 매우 높은 peak 이 나온다. 하지만, 실제로는 결정 내 잔류응력, 결함 등 다양한 요인들에 의해 원자들이 압축되거나 인장 되어 원자 간격이 달라지고 결정이 조금씩 변형된다. 이는 XRD에서 peak의 형상이 표준 정규분포를 따르면서 좌우로 넓어지게 되는 결과로 이어진다. 결정의 품질을 평가하는 척도는 이를 이용 하는 것으로, 최대 peak intensity의 중간 값의 좌우 폭(Full width at half maximum, FWHM)의 값을 측정함으로써 결정의 품질을 평가할 수 있게 된 다. FWHM의 값은 degree나 arcsec로 표현된다. 따라서 품질이 높은 결정 은 FWHM이 좁게, 결함이 많은 결정은 넓게 나올 것으로 예상할 수 있다.

본 연구에서는 XRD 중에서 결정 품질 평가를 위해 고해상도 분석이 가능한 일본 Rigaku사의 SmartLab-XRD 장비의 오메가(ω) 스캔을 이용하여 측정했다. 오메가 스캔은 시료의 정보를 알고 있을 때 Main peak가 검출되는 에 X-ray tube와 검출기를 위치하고 검출기 위치만 옮겨 측정하는 Rocking curve 방식으로, 더 정확한 분석을 가능하게 해준다.

3.2.4. X-ray nano-Computed Tomography

X-ray nano-CT(X-ray nano-Computed tomography)는 X-ray tube와 검출기(detector)를 이용해 여러 각도에서 피사체에 투영하고 X-ray의 감 쇄 정도(Attenuation ratio)를 측정하고 컴퓨터를 통해 전산화하여 3차원 이미지로 영상을 재구성하는 방법으로 흔히 CT라고 불린다. X-ray CT는 해상도의 차이에 따라 장비 이름에 일반(또는 의학), 마이크로, 나노 등의 명칭이 추가되는데, 이 해상도의 기준은 명확하게 명시되어 있는 것은 아니 다. 2차원의 이미지에서 화상을 구성하는 기본 단위를 픽셀(pixel)이라고 하며 3차원 이미지에서는 복셀(voxel)이라고 하는데, 이 복셀의 크기가 작 을수록 해상도가 높다. 장점은 샘플의 표면부터 내부까지 비 파괴적인 방법 으로 3차원 이미지로 시각화가 가능하여 공극률이나 재료의 파단 형태, 결 정립의 크기 등 다양하게 분석이 가능하다. 특히, X-ray nano-CT 장비는 수 µm 부터 nm 단위의 복셀로 측정이 가능해 가장 높은 해상도의 이미지 를 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다. 하지만 X-ray nano-CT 장비의 단 점은 높은 해상도를 얻기 위해서 샘플의 크기가 제한되며, 일정 이상 크기 의 샘플은 해상도가 급격히 떨어진다는 부분이 있다. 본 연구에서는 X-ray nano-CT 측정이 가능한 독일 GE사의 Vtomex D240 장비를 이용했고, 이는 수 µm 크기의 closed-pore defect까지 측정 하기 위함이다. 샘플의 크기는 높은 해상도를 얻기 위해 5 × 10 mm 크기 로 가공하였으며 각 변수별로 세 개의 샘플을 측정하였다. 측정 후 3D 이 미지를 통해 closed-pore defect의 형태와 성장시간에 따른 형성 과정을 관찰하였으며, 추가적인 전용 이미지 분석 프로그램(VG studio max)을 통 해 공극률을 측정하여 pore defect의 경향을 정량적으로 분석하였다.





[Optical microscope]

[X-ray nano computed tomography]



[Raman spectroscope]



[High resolution X-ray diffractometer]

Fig. 23. OM, X-ray CT, Raman spectroscopy and HR-XRD measurement systems.

제 4 장 결과 및 고찰

4.1. 실험결과

본 연구에서 가장 중요한 변수는 챔버 내부 압력 조건이다. 다른 성장 요 인을 모두 동일하게 유지하면서 압력에 따른 성장 거동 차이를 관찰하고, 내부 압력이 pore defect 형성 메커니즘에 미치는 영향을 분석하기 위하여 700, 500, 300 Torr 압력조건 하에서 TSSG 실험을 진행하고 분석하였다.

Fig. 24는 각 압력에서 성장한 결정 표면을 카메라로 촬영한 사진으로 왼 쪽부터 700, 500, 300 Torr에서 성장한 결정이다. 10시간 동안 성장한 결 과, 각 성장 두께가 700, 500, 300 Torr 순으로 500, 550, 600 μm로 성장 하여 pore defect를 관찰하기에 충분한 두께로 성장하였음을 확인했다.


4.2. 폴리타입 분석 및 결정 품질 분석 결과

성장 압력 감소에 따라 결정 품질에 미치는 영향을 확인하기 위해 라만분 광법과 HRXRD를 이용하여 분석을 진행하였다. 라만분광법은 성장한 결정 표면의 중심과 12, 3, 6, 8시 방향으로 총 5 point에서 분석을 실시하였으 며, 그에 대한 결과를 Fig. 25에 정리하였다. 700 Torr에서 성장한 결정은 3 point에서 4H-SiC로 확인되었으며, 2 point에서 6H-SiC가 혼입되었음을 확인되었다. 하지만, 500 Torr와 300 Torr에서 성장한 결정은 전반적으로 6H-SiC로 성장하였다는 것을 확인했다. 즉, 성장 압력이 감소하는 것은 6H-SiC 성장에 유리한 조건이 된다는 것을 의미한다. 이러한 결과가 발생 한 원인은 Y. Havashi 등의 연구 결과에서 찾을 수 있다. Y. Havashi 등은 폴리타입 혼입의 원인은 온도구배, 탄소의 용해도구배 뿐만이 아니라, 종자 결정이 용융액에 침지되기 전, 용융액이 증발하여 C와 Si를 포함한 증기에 의해서도 발생한다고 설명하고 있다[52]. 이 증기는 용융액 표면 바로 위에 있는 종자결정 표면에 맺히고 액적을 형성하며 종자결정 표면에서 재결정화 된다. 이때 재결정한 결정의 폴리타입은 6H-SiC이며 재결정한 입자를 Hillock이라 한다. 즉, 발생한 증기로 인해 종자결정의 표면에서 Hillock이 형성되어 오염되는 것으로 폴리타입 혼입의 직접적인 원인이다. Fig. 26(a) 에서 광학현미경으로 촬영한 Hillock을 보여주고 있다. 또한 Hillock은 폴리 타입 혼입 외에도 성장면의 표면 균질도를 저해하는 요소로 알려져 있다. 이는 성장 압력이 감소할수록 용융액의 증발량이 증가하게 되고, 종자결정 표면에서 더 많은 액적으로 인해 다량의 Hillock을 형성하게 되므로 결정 품질 측면으로 악영향을 끼치게 된다는 것으로 해석할 수 있다. 따라서, 본 실험에서도 압력이 낮아질수록 더 많은 폴리타입 혼입과 더 낮은 표면 균질 도의 결정이 성장하게 되는 것으로 판단된다.

이러한 Hillock에 의한 폴리타입 혼입 및 표면 균질도가 저하되는 문제는 back etching 공정을 통해 해결이 가능하다[52,53]. 일반적으로, TSSG 성 장법은 종자결정의 온도를 용융액보다 상대적으로 낮게 형성해서 결정이 성 장할 수 있도록 구동력을 주지만, back etching 공정은 TSSG에서 일반적으 로 형성하는 용융액의 온도구배와 반대로 온도구배를 형성하거나, 종자결정 의 온도를 상대적으로 높게 형성하게 하여 pre-etching의 효과를 얻을 수 있게 한다. 이는 오염된 종자결정의 표면을 클리닝하게 되는 효과를 주며, 성장 전 형성된 Hillock을 제거할 수 있는 공정이다. Back etching 공정을 일정 시간 진행한 후, 일반적인 TSSG 성장 조건을 형성하면 다시 본 성장 을 진행하게 된다. 이러한 과정을 Fig. 26(b)에서 모식도로 나타냈다. 따라 서, 공극 결함을 제어하는 것과 동시에 높은 결정 품질을 달성하고자 한다 면, 저압 성장조건에서 back-etching process를 병행하는 것으로 달성할 수 있을 것으로 기대된다.

결정 품질 분석을 위해 고분해능 X-ray 회절 분석(High resolution X-ray diffraction, HRXRD)에서도 분석을 진행하였다. 성장한 결정의 표면 에서 각 3 point를 측정하였으며, Fig. 27는 각 압력에서 성장한 결정의 HRXRD 결과 그래프이다. Table 4는 HRXRD 결과에서 FWHM의 arcsec를 보여준다. 각 압력별로 측정된 FWHM 평균값은 700, 500, 300 Torr 순으 로 84, 96, 74 arcsec이며, FWHM에서는 크게 차이가 없다. 이는 성장한 결정의 morphology와 폴리타입 혼입 외에, 전위 결함과 같은 다른 결정학 적인 결함에 의해 발생하는 품질 저하는 크게 영향을 미치지 않는 것으로 파악된다. 그리고 700 Torr에서 성장한 결정의 peak는 대체적으로 균일한 것에 비해 500, 300 Torr에서 성장한 결정의 peak는 차이를 보이는데 이는 4H-SiC와 6H-SiC의 peak 위치 차이에 의한 것이다.



Fig. 25. Raman spectra measured on the samples shown in Fig. 24.



Fig. 26. (a) A image of a hillock defect caused by the vapor from the melt (b) schematic of the back-etching process.



- 66 -

	TAL	IONA	
Table 4.	FWHM	by high	resolution X-ray
diffraction	of each s	ample.	12

Point	1	2	3	Average
700 Torr	96	57	100	84
500 Torr	68	140	80	96
300 Torr	61	125	35	74
300 Iorr	61	125	35	(arcs

4.3. Pore defect 형성 메커니즘

먼저, pore defect 형성 메커니즘을 분석하기 위해서 성장 결정을 성장면 의 수직한 방향으로 가공한 후 cross-section면을 광학현미경으로 관찰했 으며, 그에 대한 대표적인 결과를 Fig. 28에서 나타냈다. Pore defect의 형 상은 결정 내에 기포가 완전히 흡착되어 형성된 closed-pore defect와, 흡 착 중 성장이 종료되어 결정 내에 완전히 흡착되지 못하고 표면 쪽으로 열 려 있는 opened-pore defect를 관찰할 수 있다. 주로 opened-pore defect 는 광학현미경, closed-pore defect는 X-ray CT를 통해 분석하였다. Pore defect의 형태는 주로 구형이지만, 일부 구형 외에 다른 형상으로 흡착된 pore defect도 관찰되었다. 이러한 개개의 pore defect의 형태를 분석하는 것은 어렵기 때문에 분석의 편의를 위해 구형 외의 형상인 pore defect는 같은 체적을 가지는 구형의 pore defect라고 가정하고 분석을 진행했다.

4.3.1. Closed-pore defect

Fig. 29는 X-ray CT를 통해 얻은 이미지로, 본 데이터는 각 압력에서 성장한 결정의 3D 이미지로 데이터를 얻었으나, 직관적으로 관찰하기 위해 2D 이미지로 나누었으며, 각각 종자결정, 성장 결정의 중간, 성장 표면 등 세 구간으로 나누어 표시하였다. 이미지에서 회색 부분은 SiC, 검은색 부분 은 비어있는 공간으로 pore defect에 해당하며, 챔버 내부의 압력 조건이 700 Torr에서 300 Torr로 감소할수록 pore defect가 감소하는 것을 직관 적으로 확인할 수 있다. 이후, X-ray CT를 통해 얻은 이미지를 기반으로, X-ray CT 전용 해석 프로그램으로 Closed-pore defect의 직경, 부피, 개 수 등을 분석하고 경향을 조사할 수 있었다. Fig. 30은 pore defect의 직경

에 따른 밀도를 나타낸 그래프로, 20~100 um 를 10 um씩 구간을 나누어 비교하였으며, 20 μm 이하의 크기는 X-ray CT의 노이즈로 인해 정확한 측정이 불가하여 제외하였다. 그래프에서 성장 압력이 감소함에 따라 모든 직경에서 밀도가 감소하는 경향을 보이고 있으며, 이는 300 Torr가 700 Torr 대비 약 84% 정도 감소한 것을 확인하였다. 또한 Table 5는 전체 부 피 대비 공극 부피 비인 기공률을 비교한 표로, 마찬가지로 성장 압력이 감 소함에 따라 기공률이 감소하고 있으며, 이는 300 Torr가 700 Torr 대비 약 81% 정도 감소한 것을 확인하였다. 여기서 직경에 따른 밀도 그래프와 기공률에서 감소율이 각각 84%와 81%로 약간의 차이를 보이고 있는데, 이 는 직경 별 밀도 그래프는 pore defect의 개수를, 기공률은 부피를 비교한 것이기 때문에 근소한 차이가 나타난다. 결과적으로 챔버 내부의 아르곤 압 력을 감소시킬수록 pore defect가 감소하는 경향을 보이고 있으며 이는 앞 서 2.3.4 용액성장에서의 결함에서 pore defect 제어 모델로 예측한 바와 일치한다. 따라서 챔버 내부 아르곤 기체의 압력을 제어함으로써 pore defect를 제어할 수 있으며 챔버 내부의 압력이 pore defect 형성 핵심 변 수라는 것을 실험적으로 확인했다. टा ठा ग

4.3.2. Pore defect with 3D-island

성장 압력이 감소함에 따라 pore defect의 밀도가 감소하는 경향 외에도 또 다른 경향을 관찰할 수 있는데, Fig. 24의 성장 표면 사진에서 압력이 감소할수록 입자 결정 형태의 3D-island defect가 감소하는 경향을 확인할 수 있다. Fig. 31은 3D-island defect의 내부를 X-ray CT를 통해 관찰한 이미지이다. Opened-pore defect와 closed-pore defect에서 얻은 각각의 이미지를 통해 형성 과정을 확인할 수 있는데, 일부 pore defect 주변으로 3D-island defect가 수반되기 시작하고, 성장이 계속해서 진행됨에 따라 closed-pore defect로 성장하면서 완전한 3D-island가 형성되는 것으로 3D-island defect는 pore defect와 밀접한 관계가 있다는 것을 알 수 있다. 하지만, 모든 pore defect에서 3D-island가 발생하는 것이 아니므로 이를 해석하고자 추가적인 분석을 진행하였다.

Fig. 32는 X-ray CT를 통해 3D-island defect를 수반하는 pore defect 를 나열한 cross-section 이미지이다. 이미지에서 일반적인 pore defect의 경향과 마찬가지로 성장 압력이 감소함에 따라 closed-pore defect의 크기 가 감소하고 있다는 것을 보여주고 있다. 주목할 부분은 오른쪽에 표시한 이미지는 3D-island를 수반하지 않는 pore defect로 크기가 작다는 것이 특징이다. Fig. 33에서 3D-island를 수반하는 open-pore defect의 크기에 따른 개수를 나타낸 그래프이며, 그래프에서 성장 압력에 상관없이 직경 0.4 mm 이하의 작은 크기인 pore defect에서는 3D-island가 관찰되지 않 았다는 것을 보여주고 있다. 이는 직경이 큰 pore defect에서만 3D-island 가 수반된다는 것을 의미한다. 이외에도 성장 압력이 감소할수록 pore defect의 개수도 적어지는 것을 재차 확인할 수 있다. Fig. 34는 각 성장 압력에서 성장한 결정 내에서 최대 직경을 가지는 opened-pore defect를 광학현미경으로 촬영한 사진으로, 700, 500, 300 Torr에서 직경이 각각 1.4, 1.0, 0.6 mm이며, pore defect의 직경이 감소하고 있는데, 이는 pore defect의 밀도뿐만 아니라 직경 또한 감소한다는 것을 알 수 있다.

종합하면, 3D-island defect는 주로 큰 크기의 pore defect에서 수반되 며, 작은 크기의 pore defect에서는 나타나지 않는다는 것이다. 또한, 성장 압력이 감소함에 따라 pore defect의 밀도와 직경이 감소한다는 결과를 통 해 3D-island가 점차 감소한다는 것으로 해석할 수 있다.



Fig. 28. A cross-sectional OM image of the pore defects in TSSG grown layer.



Fig. 29. X-ray CT images on the grown surface, the middle of grown lyaer and the near seed surface in different Ar pressures.



Fig. 30. Measured number of the closed-pore defect diameters and densities.



Table 5. Porosity of grown crystals at each pressure.

Pressure (Torr)	Total volume (mm²)	Pore volume (mm ²)	Porosity (%)
700	38.79	1.19	3.07
500	35.13	0.70	1.99
300	39.20	0.22	0.57



Fig. 31. (a) OM images of 2D-island defects on top of as-grown surface and (b) cross-sectional image observed by X-ray CT.



Fig. 32. X-ray CT images of the various pore defect morphologies with 3D-island and without 3D-island.



Fig. 33. Diameter of the opened-pore defects as a function of the counted number observed with 3D-islands.



Fig. 34. OM images of the opened-pore defects on as-growth surface

01

•

제 5 장 결론

본 연구에서는 TSSG법으로 성장된 SiC 단결정의 결정품질을 저하시키는 주요 요인중 하나인 pore defect의 형성 원리 및 효과적인 제어방법에 대하 여 논의하였다. 연구결과, pore defect는 TSSG 과정 초기에 챔버 내부를 채우고 있던 불활성 아르곤 기체가 고온에서 용융액 내부로 용해되면서 발 생하는 아르곤 기포에 의해 발생하는 것으로 밝혀졌다. 이러한 pore defect 의 형성을 억제하기 위하여 근본적인 원인인 아르곤 기포가 용융액 내부에 잔류하는 현상을 제어하는 것이 가장 중요할 것으로 보고 아르곤 기포 형성 을 제어하기 위한 방법을 모색하였다.

우선, 용융물 내부 기포 형성에 영향을 미치는 인자로 어떤 것이 있는지 파악하기 위해 기포 핵생성 이론과 헨리의 법칙을 기반으로한 "Pore defect 형성 모델"을 만들고, 이를 통하여 챔버 내 아르곤 기체 압력이 감소함에 따라 pore defect 밀도 역시 감소한다는 것을 예측하였다. Pore defect 형 성 모델을 통한 이론적 가설을 증명하기 위해 각 700, 500, 300 Torr에서 SiC 단결정 TSSG 실험을 진행하였으며, 성장한 샘플들은 광학현미경과 X-ray CT 분석법을 통해 압력에 따른 pore defect 형성 및 결정 품질 경 향성을 비교 분석하였다. 그 결과, 챔버 내부 압력이 감소함에 따라 pore defect 밀도가 함께 감소하는 것을 확인하였으며, 300 Torr에서 성장한 SiC 단결정 내의 pore defect 밀도가 700 Torr에서 성장한 SiC 단결정 대 비 약 83%가량 감소한 것으로 나타났다. 또한, 챔버 내부 압력이 감소할 수록 SiC 단결정의 성장 표면에서 관측되는 3D-island 결함 밀도 역시 감 소하는 것으로 나타났다. 챔버 내부 압력에 따라 3D-island 밀도가 변화하 는 이유는, 3D-island가 직경이 큰 closed-pore defect에 의하여 형성되기 때문이다. 챔버 내부 압력이 낮아질수록 pore defect 밀도뿐만 아니라 크기 또한 감소하는 경향이 있기 때문에, 그로 인하여 상대적으로 700 Torr보다 300 Torr에서 형성되는 pore defect의 밀도와 크기가 작아지게 되고, 결과 적으로 pore defect의 일종인 closed-pore defect로 인해 발생하는 3D-island의 크기도 함께 감소하게 되는 것으로 확인되었다. 이론적 모델 을 기반으로 실시한 SiC 단결정 TSSG 실험결과를 통하여 챔버 내부 압력 이 pore defect 형성 제어를 위한 핵심 요인임을 확인하였으며, 상압에 가 까운 압력보다 더 낮은 압력에서 SiC 단결정 TSSG 공정을 진행하는 것이 pore defect를 제어하는데 보다 유리하다는 연구 결과를 얻을 수 있었다.

반면, SiC 단결정 품질을 판단하는 지표인 SiC 폴리타입과 성장표면형상 측면에서는 챔버 내부 압력이 낮아질수록 제어가 어려운 것으로 확인하였 다. 즉, 챔버 내부 압력이 낮을수록 SiC 다결정성 발생 확률이 높아지고, 또 한 성장표면형상의 균질도가 저하되는 것으로 나타났다. 예를 들어, TSSG 공정 중 원료를 용융시키기 위한 승온 과정에서 용융물 상부에 위치시킨 종 자결정의 표면에 흡착된 원료 증기가 급격한 온도 차이로 인하여 종자결정 표면에서 재결정화하면서 Hillock을 유발하게 되는데, 이와 같은 Hillock으 로 인하여 종자결정 표면이 오염된 상태에서 TSSG 공정을 진행할 경우 4H-SiC 외 다른 폴리타입의 혼입이 쉽게 발생하게 되고, 성장표면형상의 불균일을 초래하는 것으로 고려된다. TSSG 공정 시 챔버 내부 압력이 낮을 수록 pore defect 발생 확률은 낮아지지만 반대로 Hillok이 형성될 확률이 높아진다. 이러한 문제를 보완하기 위해 본 연구에서는 Back-etching 공정 을 전처리 과정에 추가하는 대안책을 제시하였다. Back-etching 공정은 본 격적인 단결정 성장 전, 용융물 내부 고온영역까지 종자결정을 깊이 침전시 켜 일정 시간 동안 유지함으로써 온도 차이를 이용하여 종자결정 표면의 오 염물질을 제거하는 방법으로 알려져있다. Back-etching 공정을 도입하면

종자결정 표면 전처리를 통해 pre-cleaning이 가능하므로, pore defect 형 성을 억제할 수 있는 저압 공정조건하에서 고품질 SiC 단결정을 성장시키 는 것이 가능할 것으로 고려된다.

결과적으로, pore defect 형성 이론 모델과 실제 SiC 단결정 TSSG 실험 을 통해 용액 성장에서 pore defect 형성에 미치는 중요한 요인이 챔버 내 부 압력이라는 것을 확인하였으며, 상압보다 낮은 300 Torr 이하의 저압 성장조건에서 TSSG 공정을 할 경우 pore defect 밀도 및 크기를 억제하는 것이 용이하다는 것을 알 수 있었다. 그리고 저압공정조건으로 인하여 발생 할 수 있는 종자결정 표면 오염에 따른 폴리타입 발생 및 결정질 저하 문제 는 back-etching공정을 통한 종자결정 표면 전처리를 통해 해결할 수 있을 것으로 고려된다.



참고문헌

[1] P.L. Hower, S. Pendharkar, T. Efland, Current status and future trends in silicon power devices, in: 2010 International Electron Devices Meeting, IEEE, San Francisco, CA, USA, 2010: p. 13.1.1-13.1.4.

[2] A. Nakagawa, Evolution of silicon power devices and challenges to material limit, in: 2006 25th International Conference on Microelectronics, IEEE, Belgrade, Serbia and Montenegro, 2006: pp. 158-165.

[3] 양일석, 김종대, 그리고 장문규, 친환경 절전형 전력반도체 기술, 한국 전자통신연구원 전자통신동향분석. 24 (2009) 11-21.

[4] 김상철, SiC 전력반도체 기술개발 동향, 전기전자학회지, 14(2009) 21-25.

[5] Yu.M. Tairov, V.F. Tsvetkov, Investigation of growth processes of ingots of silicon carbide single crystals, Journal of Crystal Growth. 43 (1978) 209-212.

[6] D.H. Hofmann, M.H. Müller, Prospects of the use of liquid phase techniques for the growth of bulk silicon carbide crystals, Materials Science and Engineering: B. 61 (1999) 29-39.

[7] B.M. Epelbaum, D. Hofmann, On the mechanisms of micropipe and macrodefect transformation in SiC during liquid phase treatment, Journal of Crystal Growth. 225 (2001) 1–5.

[8] Y. Yamamoto, S. Harada, K. Seki, A. Horio, T. Mitsuhashi, T. Ujihara, Effect of Surface Polarity on the Conversion of Threading

Dislocations in Solution Growth, MSF. 740-742 (2013) 15-18.

[9] K. Murayama, T. Hori, S. Harada, S. Xiao, M. Tagawa, T. Ujihara, Two-step SiC solution growth for dislocation reduction, Journal of Crystal Growth. 468 (2017) 874-878.

[10] K. Kusunoki, K. Kamei, Y. Ueda, S. Naga, Y. Ito, M. Hasebe,
T. Ujihara, K. Nakajima, Crystalline Quality Evaluation of 6H-SiC
Bulk Crystals Grown from Si-Ti-C Ternary Solution, MSF. 483485 (2005) 13-16.

[11] T. Ujihara, R. Maekawa, R. Tanaka, K. Sasaki, K. Kuroda, Y. Takeda, Solution growth of high-quality 3C-SiC crystals, Journal of Crystal Growth. 310 (2008) 1438-1442.

[12] K. Kusunoki, K. Seki, Y. Kishida, H. Kaido, K. Moriguchi, H. Daikoku, M. Kado, T. Shirai, M. Akita, H. Saito, Development of Solvent Inclusion Free 4H-SiC Off-Axis Wafer Grown by the Top-Seeded Solution Growth Technique, MSF. 924 (2018) 31-34.
[13] 하민탄, 신윤지, 배시영, 유영재, 정성민, 상부종자 용액 성장에 있어 성장결정상 잔류액적의 영향, 한국전기전자재료학회논문지. 32 (2019) 516-521.

[14] T. Mitani, M. Okamura, T. Takahashi, N. Komatsu, T. Kato, H. Okumura, Control of Void Formation in 4H-SiC Solution Growth, in: Materials Science Forum, Trans Tech Publ, 2012: pp. 57-60.

[15] X. Luo, S. Goel, R.L. Reuben, A quantitative assessment of nanometric machinability of major polytypes of single crystal silicon carbide, Journal of the European Ceramic Society. 32 (2012) 34233434.

[16] R. Cheung, Silicon carbide microelectromechanical systems for harsh environments, World Scientific, 2006.

[17] G.R. Fisher, P. Barnes, Towards a unified view of polytypism in silicon carbide, Philosophical Magazine B. 61 (1990) 217-236.

[18] O. Kordina, S.E. Saddow, A. Agarwal, Advances in SiliconCarbide Processing and Applications, Artech House, Boston. (2004)1-27.

[19] P.G. Neudeck, Silicon carbide technology, The VLSI Handbook.20061800 (2006).

[20] A. Elasser, T.P. Chow, Silicon carbide benefits and advantages for power electronics circuits and systems, Proceedings of the IEEE. 90 (2002) 969-986.

[21] G. Cicero, A. Catellani, G. Galli, Atomic control of water interaction with biocompatible surfaces: the case of SiC (001), Physical Review Letters. 93 (2004) 016102.

[22] M. Ni, W.H. Tong, D. Choudhury, N.A.A. Rahim, C. Iliescu, H. Yu, Cell Culture on MEMS Platforms: A Review, International Journal of Molecular Sciences. 10 (2009) 5411-5441.

[23] G. Kotzar, M. Freas, P. Abel, A. Fleischman, S. Roy, C. Zorman, J.M. Moran, J. Melzak, Evaluation of MEMS materials of construction for implantable medical devices, Biomaterials. 23 (2002) 2737-2750.

[24] R.A. Stein, P. Lanig, S. Leibenzeder, Influence of surface energy on the growth of 6H- and 4H-SiC polytypes bv sublimation, Materials Science and Engineering: B. 11 (1992) 69-71. EINKRISTALLEN VON [25] J.A. Lelv. DARSTelLUNG VON SILICIUMCARBID UND BEHERRSCHUNG VON ART UND MENGE DER IM GITTER EINGEBAUTEN VERUNREINIGUNGEN, in: Angewandte Chemie, VCH PUBLISHERS INC 303 NW 12TH AVE, DEERFIELD BEACH, FL 33442-1788, 1954: pp. 713-713.

[26] J. Drowart, G. De Maria, M.G. Inghram, Thermodynamic Study of SiC Utilizing a Mass Spectrometer, The Journal of Chemical Physics. 29 (1958) 1015-1021.

[27] A.R. Powell, J.J. Sumakeris, Y. Khlebnikov, M.J. Paisley, R.T. Leonard, E. Deyneka, S. Gangwal, J. Ambati, V. Tsevtkov, J. Seaman, A. McClure, C. Horton, O. Kramarenko, V. Sakhalkar, M. O' Loughlin, A.A. Burk, J.Q. Guo, M. Dudley, E. Balkas, Bulk Growth of Large Area SiC Crystals, MSF. 858 (2016) 5-10.

[28] S.A. Sakwe, M. Stockmeier, P. Hens, R. Müller, D. Queren, U. Kunecke, K. Konias, R. Hock, A. Magerl, M. Pons, A. Winnacker, P. Wellmann, Bulk growth of SiC – review on advances of SiC vapor growth for improved doping and systematic study on dislocation evolution: Bulk growth of SiC – review on advances of SiC vapor growth, Phys. Stat. Sol. (b). 245 (2008) 1239–1256.

[29] P. Wellmann, P. Desperrier, R. Müller, T. Straubinger, A. Winnacker, F. Baillet, E. Blanquet, J. Marc Dedulle, M. Pons, SiC

single crystal growth by a modified physical vapor transport technique, Journal of Crystal Growth. 275 (2005) e555-e560.

[30] Chloride-Based CVD Growth of Silicon Carbide for Electronic Applications | Chemical Reviews, (n.d.). (accessed May 24, 2021).

[31] SiC Crystal Growth by HTCVD | Scientific.Net, (n.d.). https://www.scientific.net/MSF.457-460.9 (accessed May 24, 2021).

[32] F. Halden, W.P. Meuli, W.J. Fredericks, Growth of SiC Single Crystals, Final Technical Report. contract. no. NObsr-72772, Bureau of Ships, 1961.

[33] K. Kusunoki, K. Kamei, N. Okada, K. Moriguchi, H. Kaido, H. Daikoku, M. Kado, K. Danno, H. Sakamoto, T. Bessho, T. Ujihara, Top-Seeded Solution Growth of 3 Inch Diameter 4H-SiC Bulk Crystal Using Metal Solvents, MSF. 778-780 (2014) 79-82.

[34] S. Harada, G. Hatasa, K. Murayama, T. Kato, M. Tagawa, T. Ujihara, Solvent Design for High-Purity SiC Solution Growth, Materials Science Forum. 897 (2017) 32-35.

[35] T. Mitani, N. Komatsu, T. Takahashi, T. Kato, S. Harada, T. Ujihara, Y. Matsumoto, K. Kurashige, H. Okumura, Effect of aluminum addition on the surface step morphology of 4H-SiC grown from Si-Cr-C solution, Journal of Crystal Growth. 423 (2015) 45-49.

[36] N. Komatsu, T. Mitani, Y. Hayashi, T. Kato, S. Harada, T. Ujihara, H. Okumura, Modification of the surface morphology of 4H-SiC by addition of Sn and Al in solution growth with SiCr

solvents, Journal of Crystal Growth. 458 (2017) 37-43.

[37] T. Mitani, N. Komatsu, T. Takahashi, T. Kato, T. Ujihara, Y. Matsumoto, K. Kurashige, H. Okumura, 4H-SiC Growth from Si-Cr-C Solution under Al and N Co-Doping Conditions, MSF. 821-823 (2015) 9-13.

[38] J.J. Sumakeris, P. Bergman, M.K. Das, C. Hallin, B.A. Hull, E. Janzèn, H. Lendenmann, M.J. O' Loughlin, M.J. Paisley, S.Y. Ha, M. Skowronski, J.W. Palmour, C.H. Carter Jr., Techniques for Minimizing the Basal Plane Dislocation Density in SiC Epilayers to Reduce Vf Drift in SiC Bipolar Power Devices, Materials Science Forum. 527-529 (2006) 141-146.

[39] J.-Y. Park, J.-H. Kim, W.-Y. Kim, M.-S. Park, Y.-S. Jang, E.-J. Jung, J.-K. Kang, W.-J. Lee, Crystal growth of ring-shaped SiC polycrystal via physical vapor transport method, Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology. 30 (2020) 163-167.

[40] D. Schulz, J. Doerschel, K. Irmscher, H.-J. Rost, D. Siche, J. Wollweber, Investigation of silicon carbide physical vapor transport growth on the C-terminated face of 6H seeds, MRS Proc. 640 (2000) H1.8.

[41] W. Si, M. Dudley, R. Glass, V. Tsvetkov, C. Carter, Hollow-core screw dislocations in 6H-SiC single crystals: A test of Frank' s theory, Journal of Elec Materi. 26 (1997) 128-133.

[42] N. Sugiyama, A. Okamoto, K. Okumura, T. Tani, N. Kamiya,

Step structures and dislocations of SiC single crystals grown by modified Lely method, Journal of Crystal Growth. 191 (1998) 84-91.

[43] 신윤지, "화학적 식각법과 마이크로 라만 분광법을 이용한 탄화규소단결정 내 전위 결함 특성 분석", 창원대학교 대학원, 석사학위논문.

[44] M. Katsuno, N. Ohtani, T. Aigo, T. Fujimoto, H. Tsuge, H. Yashiro, M. Kanaya, Structural properties of subgrain boundaries in bulk SiC crystals, Journal of Crystal Growth. 216 (2000) 256-262.

[45] K. Kusunoki, K. Seki, Y. Kishida, H. Kaido, K. Moriguchi, H. Daikoku, M. Kado, T. Shirai, M. Akita, H. Saito, Development of Solvent Inclusion Free 4H-SiC Off-Axis Wafer Grown by the Top-Seeded Solution Growth Technique, MSF. 924 (2018) 31-34.

[46] H. Daikoku, M. Kado, A. Seki, K. Sato, T. Bessho, K. Kusunoki,
H. Kaidou, Y. Kishida, K. Moriguchi, K. Kamei, Solution Growth on
Concave Surface of 4H-SiC Crystal, Crystal Growth & Design. 16
(2016) 1256-1260.

[47] 하민탄, 신윤지, 배시영, 유영재, 정성민, 상부종자 용액 성장에 있어 성장결정상 잔류액적의 영향, 한국전기전자재료학회논문지. 32 (2019) 516-521.

[48] C.E. Brennen, Cavitation and Bubble Dynamics, (n.d.) 270.

[49] T. Mitani, M. Okamura, T. Takahashi, N. Komatsu, T. Kato, H. Okumura, Control of Void Formation in 4H–SiC Solution Growth, MSF. 717-720 (2012) 57-60.

[50] 강준혁, "SiC 단결정 성장을 위한 SiC-흑연 샤프트 접합특성 평

가", 동의대학교 대학원, 석사학위논문.

[51] S. Nakashima, H. Harima, Raman Investigation of SiCPolytypes, Physica Status Solidi (a). 162 (1997) 39-64.

[52] Y. Hayashi, T. Mitani, N. Komatsu, T. Kato, H. Okumura, Control of temperature distribution to suppress macro-defects in solution growth of 4H-SiC crystals, Journal of Crystal Growth. 523 (2019) 125151.

[53] K. Kawaguchi, K. Seki, K. Kusunoki, Effect of Melt-Back Process on the Quality of Grown Crystal in SiC Solution Growth, MSF. 963 (2019) 75-79.



TSSG 저압공정을 통한 SiC 단결정 내 결함제어 연구

유용재

부경대학교 대학원 스마트그린기술융합공학과

요 약

탄화규소(SiC)는 기존의 반도체 소재인 실리콘(Si)대비 높은 밴드갭, 열전도 도, 그리고 절연파괴전압의 물성을 가지고 있어서 고효율화와 소형화 및 경량화, 그리고 혹독한 환경 내에서 고신뢰성, 고속 스위칭이 가능한 전력반도체 소재이 다. SiC 단결정을 성장하기 위해서 물리적기상수송법(Physicla Vapor Transport; PVT), 고온화학기상증착법(High Temperature Chemical Vapor Deposition; HTCVD), 상부종자용액성장법(Top-Seeded Solution Growth; TSSG) 등 다양한 성장 방법이 있을 수 있는데, 그 중에서도 TSSG는 결함 밀도 제어가 용이하고 도핑 효율이 높다는 측면에서 유리하여 최근 국내 및 일본 등 해외에서도 활발히 연구되어 왔다. 하지만, 용액성장이라는 점에서 발생하는 금속 개제물(metal inclusion), Si droplet, pore defect 등 다양한 매크로 결함(macro defect)은 아 직 TSSG에서 해결해야 하는 문제로 남아있다. 특히 pore defect는 용용액 내부 로 혼입된 기체가 기포를 형성하고 결정 성장면에 흡착되어 발생하는 결함으로, 크기는 수 µm 부터 수 mm까지 다양하며, 성장된 잉곳의 결정 품질을 저하시키 는 직접적인 원인이 된다.

본 연구에서는 이론적 연구와 실제 실험 결과를 통해 공극 결함의 형성 메커 니즘을 조사했다. 먼저 기포 핵생성 이론과 헨리의 법칙으로 pore defect 형성 모델을 구상하였으며, 챔버 내 압력이 감소할수록 pore defect 밀도가 감소할 것 으로 예측했다. 모델을 기반으로 실제 실험으로 챔버 내 압력을 700, 500, 300 Torr로 단일 변수로 적용하여 성장을 진행했다. 성장 결과, pore defect 밀도가 300 Torr에서 성장한 결정의 pore defect의 밀도가 700 Torr 대비 약 83%가 감소한 것을 확인했으며, 이는 모델을 통한 예측과 일치했다. 반면, 성장 압력이 감소할수록 승온 과정에서 발생하는 종자결정의 오염으로 인해 표면 균질도가 저 하되는 것을 관찰하였는다. 이러한 문제는 back-etching 공정을 통한 종자결정 의 전처리 과정을 통해 종자결정 표면의 오염물질을 제거하는 것으로 해결할 수 있을 것으로 판단된다.

결과적으로, 이론적 연구와 실제 실험을 통해 챔버 내 압력이 pore defect에 영향을 미치는 중요한 인자임을 확인하였으며, 적절한 압력 공정을 통해 결정 내 pore defect 밀도를 제어할 수 있으며 back-etching 공정을 통해 표면 균질도 또한 개선할 수 있다.



핵심 되는 말 : 탄화규소, 단결정 성장, 상부종자용액성장법, Pore defect, 아르곤 기체 압력.